

Sechsring-aromaten- π -komplexe
des Molybdäns und Wolframs
Dampfdruckmessungen
an Organometall-Verbindungen

von

FRIEDRICH SCHERER

1961

Sechsring-aromaten- π -komplexe

des Molybdäns und Wolframs

Dampfdruckmessungen an Organometall-Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Friedrich Scherer

aus

Amberg

Januar 1961



Berichterstatter: Prof.Dr.E.O.Fischer

Tag der mündlichen Prüfung: 22.2.61

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof.Dr.E.O.Fischer in den Jahren 1958 bis 1960 am Anorganisch-chemischen Institut der Universität München durchgeführt.

Aufrichtiger Dank gebührt an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Fischer, für die vielen fachlichen Anregungen und das darüberhinaus erwiesene menschliche Verständnis, welches eine so schöne Zusammenarbeit während der ganzen Zeit ermöglichte.

Herrn Professor Dr.Dr.h.c.E.Wiberg bin ich für die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln, die diese Arbeit ermöglichten, zu großem Dank verpflichtet.

Schließlich gilt mein tiefer Dank der Fa.Wacker-Chemie GMBH, München, für die Überlassung eines wertvollen Stipendiums.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	1
B. Allgemeiner Teil	3
I. π -Komplexe des Benzols mit Wolfram	3
1. Di-benzol-wolfram(0)	3
a) Präparative Ergebnisse	4
b) Zur Frage des Reaktionsablaufs	11
c) Chemische Eigenschaften	13
d) Physikalische Eigenschaften	17
2. Di-benzol-wolfram(I)-kation	18
3. Struktur- und Bindungsfragen	20
II. Umsetzungen am System $\text{MeHal}_x/\text{AlHal}_3/\text{Al}/\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$	29
1. Untersuchungen an $\text{MoCl}_5/\text{AlCl}_3/\text{Al}/\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	30
2. Versuche mit Halogenbenzolen	35
III. Dampfdruckmessungen	38
1. Kristallgitter von Metall-di-cyclopentadienylen des Magnesiums, Vanadins, Chroms, Mangans, Eisens, Kobalts, Nickels, Rutheniums und Osmiums	38
2. Dampfdruckuntersuchungen	40
a) Theorie	40
b) Ergebnisse	41
c) Diskussion	42

	Seite
C. Experimenteller Teil	46
I. π -Komplexe des Benzols mit Wolfram	46
1. Di-benzol-wolfram(0)	46
a) Verbessertes Verfahren zur Darstellung von $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	46
b) Anwendung desselben auf die Synthese von $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	47
c) Vergrößerter Ansatz für $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	49
d) Einführung der organischen Phase bei der Aufarbeitung	51
e) Tiefkühlung bei der Hydrolyse	54
f) Chromatographische Reinigung	54
g) Veränderungen an der Primärreaktion	55
h) Optimales Verfahren	57
2. Di-benzol-wolfram(I)-kation	58
a) $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+ \text{J}^-$	58
b) $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+ \text{PF}_6^-$	59
c) Alkalische Disproportionierung von $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+ \text{J}^-$	60
II. Das System $\text{MeHal}_x/\text{AlHal}_3/\text{Al}/\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$	60
1. Untersuchungen an $\text{MoCl}_5/\text{AlCl}_3/\text{Al}/\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	60
Darstellung von $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_9)_2$ aus Dimethylanilin	
2. Versuche mit Halogenbenzolen	64
III. Dampfdruckmessungen	67
1. Die Apparatur	67
2. Dampfdrucktabellen	74
D. Zusammenfassung	105

A. Einleitung

Der präparativen Erschließung der Di-cyclopentadienyl-übergangsmetall-komplexe (1,2,3,4,5,6,7,8), die mit der Entdeckung des Ferrocens $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (9,10) ihren Anfang nahm, folgten bald theoretische Überlegungen an dieser, neue Bindungsprobleme mit sich bringenden Stoffklasse. U.a. bestätigten Untersuchungen von Ruch (11,12,13,14,15) die Fähigkeit der 6π -Elektronenpaare beider aromatisierter C_5H_5 -Gruppen zum paarweisen Einbau in die Schale des betreffenden Übergangselements. Als Ursache für diese überraschende Neigung des negativ geladenen 5-gliedrigen Kohlenwasserstoffes zur koordinativen Bindung unter Stabilisierung anomaler Wertigkeitsstufen darf die "Bevorzugung der Edelgaskonfiguration der Elektronen" angesehen werden, wie sie aus der Theorie von Sidgwick (16) hervorgeht. Bei der Auflagerung des Aromaten an das Metall kommt es zur Ausbildung einer d^2sp^3 -Hybridisierung, die in den meisten untersuchten Verbindungen des Typs $\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ eine hexagonal antiprismatische Richtungseinstellung der Bindungen zur Folge hat. Anschaulich ergibt sich hierbei für diese neue Klasse von Durchdringungskomplexen in ihrem Prototyp, dem Ferrocen, die Molekelgestalt eines sogenannten "sandwich" oder "Doppelkegels" mit dem zentrisch zwischen die beiden parallel gelagerten Ringe eingebauten Metall.

Die Ausbildung einer d^2sp^3 -Hybridisierung unter Beteiligung sämtlicher Ring- π -Elektronen steht in vollem Einklang mit dem magnetischen Verhalten der Substanzen. Diese Vorstellungen ließen sich - im Gegensatz zur homöopolaren Einfachbindung zu jedem Ring, wie sie anfänglich von englisch-amerikanischer Seite (17,18,19,20,21) gefordert worden war - durch die Synthese des Di-benzol-chroms(0) $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ (22) nachhaltig stützen. Eine $d_{\pi,p\pi}$ -Einfachbindung ist in die-

ser diamagnetischen Verbindung nicht möglich, da die darin enthaltenen Benzolringe keine einfach besetzten π -Zustände mehr bieten. Nach der sich rasch an das Di-benzolchrom(0) anschließenden Synthese des Di-benzol-molybdäns(0) (23), dem schließlich im Di-benzol-vanadin(0) (24) ein dritter Di-benzol-metall(0)-komplex an die Seite gestellt werden konnte, trat die Frage nach der Existenz eines ungeladenen Di-benzol-welframs(0) in den Vordergrund. Im Rahmen dieser vorliegenden Arbeit sollte nun die Möglichkeit einer Ausdehnung der Komplexbildung des aromatischen Sechsringsystems auf das schwerste Metall der 6. Nebengruppe geklärt werden. Der Ausarbeitung optimaler Reaktionsbedingungen für die Synthese der früher nur in Spuren beobachteten Substanz war die Erforschung ihrer chemischen Eigenschaften zur Seite zu stellen. Ebenso sollten physikalische und physikalisch-chemische Messungen daran durchgeführt werden, die zum Vergleich in einzelnen Fällen auch auf andere Sechsring-aromaten-metall-komplexe ausgedehnt wurden. Dabei erschien es interessant, in diesem Zusammenhang durchgeführte Dampfdruckuntersuchungen an weiteren Aromatenmetall-komplexen wie etwa den analog gebauten Übergangsmetall-di-cyclopentadienylen fortzusetzen und etwaige Zusammenhänge der erhaltenen Werte mit anderen physikalischen Größen zu finden.

Da bisher trotz vielfacher Bemühungen (25,26) bei Di-benzolchrom(0) keine Substitutionsreaktionen durchgeführt werden können, wie sie u.a. an Ferrocen bekannt sind (27,28,29,30), sollte schließlich geklärt werden, ob sich etwa die Umsetzung des Systems $\text{MeHal}_x/\text{AlHal}_3/\text{Al}/\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$ (R =funktionelle Gruppe) zur Herstellung entsprechender Verbindungen verwenden ließ. Auch die Beantwortung dieser Frage sollte einen Beitrag zur Chemie π -gebundener Sechsring-aromaten-komplexe der 6. Nebengruppe liefern.

B. Allgemeiner Teil

I. π -Komplexe des Benzols mit Wolfram

1. Di-benzol-wolfram(O)

Aus komplexchemischen Erfahrungen konnte erwartet werden, daß Molybdän und Wolfram als homologe Metalle mit nahezu denselben Radien wohl zumindest ähnliche Stabilitäten ihrer Di-benzol-komplexe aufweisen sollten.

Zur näheren Beleuchtung der Zusammenhänge sind in Tabelle 1 die bisher erhaltenen Verbindungen dieser Klasse zusammengestellt. Die Richtung der Pfeile soll die Zunahme der Stabilitäten innerhalb der einzelnen Reihen andeuten.

Tabelle 1

5.Neben- gruppe	6.Neben- gruppe	7.Neben- gruppe	8.Nebengruppe	
VAr_2	$\text{CrAr}_2 \uparrow$	-	$[\text{FeAr}_2]^{2+}(32)$	$[\text{CoAr}_2]^{3+}(35)$
-	$\text{MoAr}_2 \uparrow$	-	$[\text{RuAr}_2]^{2+}(33)$	$[\text{RhAr}_2]^{3+}(35)$
-	-	$[\text{ReAr}_2]^{1+}(31)$	$[\text{OsAr}_2]^{2+}(34) \downarrow$	$[\text{IrAr}_2]^{3+}(35) \downarrow$

Die in der Reihe des Mangans bisher nur an Rhenium gelungene Komplexbildung zeigt für die 7. und 8. Nebengruppe am eindringlichsten das Ansteigen der Beständigkeit zum letzten Glied hin. Allerdings ergibt die 5. und 6.Nebengruppe eindeutig das entgegengesetzte Bild. So konnte in der Reihe des Vanadins bis jetzt nur die Verbindung $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ hergestellt werden und bei den Homologen $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ selbst zeigt sich ein bedeutender Rückgang der thermischen Stabilität zum letzteren hin. Die günstigen Verhältnisse bei den untersten Verbindungen der 7. und 8. Nebengruppe, in der isoelektronischen Reihe $[\text{IrAr}_2]^{3+}/[\text{OsAr}_2]^{2+}/[\text{ReAr}_2]^{1+}$ auf

WAR₂ als weiteres Schlußglied hinweisend, ließen es jedoch als aussichtsreich erscheinen, Versuche am Wolfram wieder aufzunehmen.

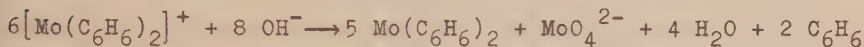
a) Präparative Ergebnisse

Unter Benutzung des schon bei den anderen Metallen wie z.B. Chrom, Molybdän und Vanadin angewandten AlCl₃-Systems, dem wegen des als Metallhalogenid verwendeten, vorteilhafterweise benzollöslichen WCl₆ Al-pulver als Reduktionsmittel zugesetzt war, ließ sich im Bombenrohr bei 140° in 20 Stunden eine Umsetzung erzielen, in deren Verlauf aus der violetten Mischung über rötliche und silbergraue Zwischenstufen schließlich eine dicke schwarze Suspension entstand.

Bei der Zersetzung des Reaktionsproduktes mit CH₃OH/H₂O ergab sich eine schwarzbraune wäßrige Phase, aus welcher mit den üblichen Fällungsmitteln, wie sie schon früher bei der Isolierung der [Cr(C₆H₆)₂]⁺- und [Mo(C₆H₆)₂]⁺-Kationen Verwendung gefunden hatten, sofort schwer lösliche Niederschläge erhalten werden konnten. So fiel ein Tetraphenylborat, ein Reineckeat, ein Hexafluorophosphat und ein Perchlorat aus. Die Analysen der Niederschläge waren jedoch bezüglich des offensichtlich mit dem Aromaten gebildeten komplexen Kations nicht eindeutig. Wahrscheinlich waren noch andersartige, möglicherweise höher geladene und sehr labile Komplexionen desselben Typs mitgefällt worden. Sie ließen sich auch durch wiederholtes Umkristallisieren nicht abtrennen. Daher war schon früher versucht worden (36), den ungeladenen Elementkomplex zunächst durch scharfe Reduktion zu erhalten. Die beim [Mo(C₆H₆)₂]⁺-Kation noch mögliche, wenn auch nur in bescheidenen Ausbeuten durchführbare Reduktion mit Na₂S₂O₄ sowie dem außerordentlich stark reduzierenden, Sulfoxylat abspaltenden diaminomethan-disulfinsäuren Kalium (H₂N)₂C(SO₂K)₂·2H₂O (37) waren je-

doch erfolglos geblieben. Da auch Hydroxylamin, Hydrazin sowie selbst NaBH_4 und LiH keine Wirkung gezeigt hatten, mußte der Schluß gezogen werden, daß auf diesem Wege eine ungeladene Verbindung überhaupt nicht zugänglich war.

Neue Möglichkeiten ergaben sich erst, nachdem bei $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ dessen alkalische Disproportionierung beobachtet worden war (36), für welche später der Verlauf nach



bewiesen werden konnte. Ihre Übertragung, d.h. eine stark alkalische Behandlung der schwarzbraunen hydrolysierten komplexen Kationlösung des Wolframs ergab diesmal sofort mehr Anlaß zur Hoffnung, denn sie hinterließ in überschichtetem Benzol eine tief braunrote Farbe. Die organische Phase war extrem gegen Luftberührung empfindlich, so daß das Vorliegen des gesuchten Elementkomplexes des Wolframs hier tatsächlich möglich erschien. Allerdings zeigte sich schon bald, daß sich die Verbindung selbst in absolut O_2 -freier Atmosphäre schon im Laufe weniger Stunden bei Zimmertemperatur unter Abscheidung dunkler Flocken aus der Lösung völlig zersetzte. Sublimationsversuche an dem zur Trockne gebrachten System ergaben dann bei $60\text{--}70^\circ$ im Hochvakuum bisweilen in äußerst geringer Menge eben einen gelben Anflug an der Wand des Sublimationsgefäßes. Dieser erwies sich jedoch zumeist hartnäckig als noch mit öligen Nebenprodukten verunreinigt und entstand zudem auch bei peinlichster Einhaltung derselben Darstellungsbedingungen oft überhaupt nicht.

Der ursprüngliche Verdacht, daß etwa in Wirklichkeit hier $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ vorlag, welches vielleicht aus im Ausgangshalogenid spurenhaltig mitvorhandenem Molybdänpentachlorid gebildet worden war, ließ sich bereits in einem frühen Stadium der Versuche durch das IR-Spektrum des erhaltenen Produktes ausschließen.

Weitere Umsetzungen und physikalisch-chemische Untersuchungen scheiterten jedoch vorerst an den minimalen Substanzmengen. Auch ein starkes Vergrößern der Ansätze brachte keine entsprechende Steigerung derselben.

Bei den weiteren Bemühungen zur Verbesserung der Synthese und Ausarbeitung eines absolut reproduzierbaren Darstellungsverfahrens leisteten verschiedene Beobachtungen sowie insbesondere auch Studien am Molybdän wertvolle Hilfe.

Versuche zur Ermittlung der optimalen Mengenverhältnisse der Reaktionspartner hatten bei diesem gezeigt, daß sich ein großer Überschuß an AlCl_3 bei der Umsetzung auf die Ausbeute an $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ günstig auswirkte. Auch auf die Reinheit der verwendeten Materialien wurde jetzt besondere Aufmerksamkeit verwendet, so vor allem auf peinlichste Abwesenheit von Wasser. Z.B. erwies es sich wegen der großen Affinität von AlCl_3 zu H_2O als ungünstig, dieses vor seiner Verwendung in der offenen Reibschale zu pulverisieren. Im wasserfreien AlCl_3 subl. (Fa. Riedel de Haen) fand sich ein vollgeeignetes, zudem schon genügend feinkörnig vorliegendes Produkt. Die verwendeten absolut wasserfreien Materialien waren alle vorher unter N_2 aufbewahrt.

Auf diese Weise wurden bei den verschiedenen Ansätzen nunmehr reproduzierbar, jedoch in äußerst geringer Ausbeute Mengen von jeweils wenigen mg des gesuchten Komplexes $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ erhalten.

Es zeigte sich dabei bald, daß ein nach der eingangs beschriebenen Methode direkt durch Sublimation erhaltenes $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ an der Luft augenblicklich unter Funkensprühen oxydiert wurde, während sich ein zunächst noch chromatographiertes Produkt daran erst im Laufe von etwa 1/2 Minute schwarz verfärbte. Auch die erwähnte allmähliche Abscheidung dunkler Zersetzungsprodukte aus der braunroten Benzollösung, selbst unter absolutem Luftausschluß, wies auf die besondere Wichtigkeit einer schnellen und peinlichen

Reinigung und zugleich die Gefahr einer anscheinend katalytischen Zersetzung hin.

Besonders wertvolle Erfahrungen wurden bei der Verbesserung der Darstellung des Molybdänkomplexes $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ gesammelt. Es wurde gefunden, daß sich die ungeladene Verbindung schaumig und leicht durch Filtration isolierbar abscheidet, wenn man die alkalische Disproportionierung direkt auf die wäßrige Phase des Hydrolysegemisches ohne Anwesenheit von Benzol ansetzte. Das als grünes amorphes Pulver anfallende $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ lag dann bereits verhältnismäßig rein vor und konnte leicht durch Sublimation weiter aufgearbeitet werden. Abziehen des Benzols aus dem ausreagierten System $\text{MoCl}_5/\text{Al}/\text{AlCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ und anschließendes direktes Einbringen des schwarzen festen Gemenges in eis-/kochsalz-gekühlte 30%ige KOH brachten weitere Vorteile. Überraschend war dabei die Beobachtung, daß $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ in Suspension mit einer mindestens 5%igen Kalilauge an Luft völlig beständig ist. Eine Ausbeutesteigerung von 50 auf 71% an $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ließ sich schließlich insgesamt erzielen. Diese Beobachtungen bei der Synthese des Di-benzol-molybdäns sollten nunmehr auch für die Herstellung von Di-benzol-wolfram nutzbar gemacht werden. Besonders wichtig erschien dabei die Tatsache, daß im alkalischen Bereich der Komplex offensichtlich eine bedeutende Steigerung seiner Stabilität gegenüber Oxydationen erfährt. Es war daher auch bei der Herstellung von $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ als günstig zu erwarten, die bei der Hydrolyse und Disproportionierung mit 30%iger KOH entstehende Substanz ohne Aufnahme in die organische Phase möglichst lange in Suspension mit der Lauge zu belassen. Da jedoch hier wegen der geringen Ausbeuten keine schaumige Abscheidung an der Oberfläche des Gemisches erfolgt, fand bei der Aufarbeitung des Gemisches bald eine Apparaturverwendung, welche sowohl die Abfilterung des aufgeschwemm-

ten Komplexes, als auch seine besonders schonende Sublimation durchzuführen gestattete.

Als Resultat dieser Versuche ließen sich etwa 30 mg des gelbgrün gefärbten Komplexes erhalten. Wegen der bedeutenden Mengen dunkelgefärbter Nebenprodukte dauerte die Sublimation allerdings sehr lange. Bei in der Folge durchgeführten großen Ansätzen mit 50-70g WCl_6 und Bombenrohren von etwa 1/2 Liter Inhalt mußten zusätzlich erst noch Erfahrungen gesammelt werden, wie man die während der heftigen Anfangsreaktion freiwerdende große Wärmemenge gefahrlos beherrschen konnte; es erwies sich als unbedingt notwendig, daß Rohr in dieser Periode sehr kräftig durchzuschütteln, da sich in ruhiger Lage sofort steinharte Massen bildeten, die sich jeder weiteren Umsetzung entzogen.

Bei Versuchen zur weiteren Reinigung der erhaltenen Produkte durch Sublimation zeigte sich dann, daß die Substanz schon bei 60° im HV unter Bildung eines Metallspiegels in Zersetzung übergang. Unterhalb dieser Temperatur trat infolge des geringen Dampfdruckes des Komplexes nur eine äußerst langsame Verflüchtigung ein. Als weit günstigerer Weg zur Reinigung unter möglichst geringen Substanzverlusten bot sich daher die Methode des Umkristallisierens aus Benzol an, in welchem Di-benzol-wolfram verhältnismäßig gut löslich ist und beim Abkühlen der konzentrierten Lösung auf 5° in grünen Kristallblättchen ausfällt. Dieses Ergebnis wies den weiteren Weg zu einer verbesserten präparativen Darstellungsmethode von $W(C_6H_6)_2$. In Abänderung zum obigen Verfahren wurde deshalb nunmehr die wäßrige Suspension mit Benzol ausgeschüttelt und der erhaltene Gesamtauszug schnell eingeeengt. Da sich bei Verwendung von gefetteten Schliffen und Hähnen während des Abziehens der verhältnismäßig großen Mengen Benzol immer wieder undichte Stellen bildeten, welche zu Luft einwirk-

kung und damit Bildung dunkler Zersetzungsprodukte in der Lösung führten, wurde die Verbindung zwischen Kolbenhals und Wasserstrahlpumpe durch einen weitleumigen Gummischlauch hergestellt. Obendrein ergab die damit gewährleistete große Öffnung des Gefäßes unter Mithilfe eines siedenden Wasserbades ein so rasches Einengen der Lösung, daß schließlich klare, rotbraune Konzentrate hinterblieben. Beim Abkühlen auf 5° schieden sich dunkle Produkte aus, welche durch zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol gereinigt wurden und schließlich eine rein grüne Farbe zeigten. Auf diese Weise ließ sich zuletzt die Substanz in Mengen von 100mg fassen.

Es war bei der Durchführung der angesetzten Versuche immer wieder beobachtet worden, daß während der Zugabe des festen Produktes aus dem Bombenrohr zur eis/kochsalz-gekühlten 30%igen KOH auch unter Turbinieren infolge der äußerst heftigen Reaktion örtliche Überhitzungen eingetreten waren. Deshalb wurde nunmehr eine auf -60° abgekühlte 30%ige KOH (Eutektikum etwa -65°) vorgelegt und unter sehr langsamer Temperaturerhöhung, welche die Hydrolyse und Disproportionierung in schonendster Form ermöglichte, das System zum Ausreagieren gebracht. Diese Verbesserung der Synthese ergab eine weitere, beachtliche Steigerung der Ausbeuten. Schließlich erwies es sich als Bestes, die aus der wäßrigen Suspension erhaltenen benzolischen Lösungen nach ihrer Vereinigung und Einengung zur weiteren Reinigung zu chromatographieren. Die auf der Al_2O_3 -Säule nach einem gelbgrünen Vorlauf sich ausbildende benzolische grüne Zone, der eine praktisch nicht mehr wandernde braune folgte, wurde für sich abgenommen und nach Konzentration unter langsamer Kühlung dann $W(C_6H_6)_2$ in dunkelgrünen Blättchen daraus auskristallisiert.

Die durch die bisherigen zahlreichen Veränderungen bei der Aufarbeitung der Bombenrohrprodukte ermöglichte Verbesserung der Synthese ließ jedoch die Frage nach den optimalen

Bedingungen während der Primärreaktion noch offen. Deshalb wurden nunmehr auch verschiedene an dieser Stufe beteiligte Faktoren variiert und auf diese Weise versucht, eine weitere Steigerung der Ausbeuten zu erzielen.

Ein wesentlich besseres Ergebnis sollte wegen der verhältnismäßig geringen thermischen Stabilität der entstehenden Verbindungen schon durch mildere Temperaturbedingungen bei der Ringauflagerung erreicht werden. Hierfür schien etwa die am System $\text{CrCl}_3/\text{AlCl}_3/\text{Al}/\text{C}_6\text{H}_6$ gefundene Erscheinung des katalytischen Einflusses geringer Mengen Mesitylen geeignet zu sein (38). Es muß dabei angenommen werden, daß intermediär der sich überraschend leicht bildende Komplex $[\text{s}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{Cr}^+$ entsteht, wodurch sich die Umsetzungstemperatur von 140° erniedrigen läßt und schon am Rückfluß eine Ausbeute von 92-95% erreicht wird.

Dementsprechend wurde WCl_6 bei 110° zunächst in Mesitylen mit AlCl_3 und Al umgesetzt. Es zeigte sich jedoch auch nach schonendster Aufarbeitung keine Spur eines entstandenen Komplexes. Auch Versuche mit Benzol unter Mesitylenzusatz im Verhältnis 200:1 am Rückfluß ergaben keine Ausbeute.

Völlig ergebnislos verliefen im übrigen auch die Bemühungen, im Bromidsystem $\text{WBr}_5/\text{AlBr}_3$ analog der an Chrom bereits bei Zimmertemperatur durchführbaren Reaktion mit Aluminium und Benzol (38) eine Synthese des Di-benzol-wolframs zu erreichen.

Auch die Fähigkeit des CrCl_3 , nach einer im geschmolzenen Gemisch $\text{AlCl}_3/\text{AlBr}_3$ mittels Aluminium durchgeführten Vorreduktion zu Cr^{+2} schon in der Kälte mit Benzol einer sofortigen Aromatenauflagerung zu unterliegen (38), wurde an WCl_6 untersucht. Der Erfolg wird hier durch eine von Feuererscheinung begleitete explosionsartige Reaktion bei 160° verhindert, in deren Verlauf unschmelzbare Massen gebildet werden.

Weitere Versuche, welche sich mit dem Einfluß von Veränderungen der Reaktionsdauer und -temperatur auf die Ausbeute beschäftigten, ergaben ebenfalls keine Verbesserung der Synthese.

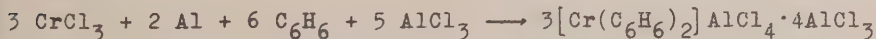
Innerhalb einer bei 140° durchgeführten Versuchsreihe ergaben so 2, 6 und 10 Stunden lang durchgeführte Umsetzungen nur ganz geringe Mengen des Komplexes. Eine Steigerung der Reaktionsdauer auf 50 und 100 Stunden führte zu überhaupt keinem Erfolg. Dabei fiel auf, daß mit längeren Umsetzungszeiten immer deutlicher eine zweite flüssige Phase auftrat und dafür weniger Festkörper im Bombenrohr verblieben.

Die sich somit ergebende maximale Reaktionsdauer von 20 Stunden wurde in einem weiteren Versuch nunmehr auch bei einer Temperatur von 120° eingehalten. Diese Veränderung ergab jedoch ebenfalls nur geringe Mengen $W(C_6H_6)_2$.

Die so trotz zahlreicher Variationen der Bedingungen bisher nicht wesentlich zu steigernden Ausbeuten betragen 1,5-2 %. Sie machen es vorerst noch immer erforderlich, mit großen Ansätzen bis zu 70 g WCl_6 zu beginnen, um etwa 1 g des Produktes zu erhalten.

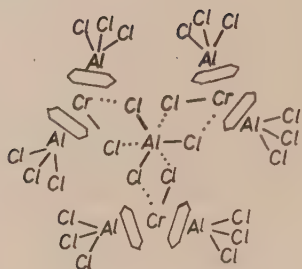
b) Zur Frage des Reaktionsablaufs

Neuere Untersuchungen zur Synthese des Di-benzol-chroms (38) haben nahegelegt, daß im Verlauf der Primärreaktion nach

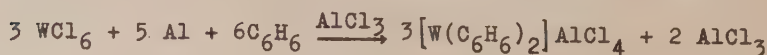
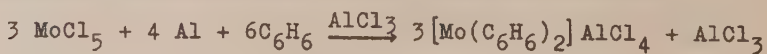


ein Komplex mit formal einwertigem Chrom entsteht, für dessen vermutlich hochsymmetrische Struktur ein Vorschlag in Abbildung 1 wiedergegeben ist.

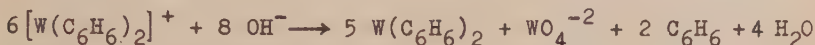
Abbildung 1



Somit wäre ein solcher Komplex nach außenhin ungeladen und die festgestellte Benzollöslichkeit wäre verständlich. Aus den Atomverhältniszahlen 7:3 von Aluminium zu Chrom in der Verbindung läßt sich auch die Notwendigkeit eines grossen Überschusses an AlCl_3 zu ihrer Herstellung erkennen. Die Entstehung dieses eigenartigen Verbindungstyps scheint jedoch spezifisch an bestimmte Größenverhältnisse und Koordinationszahlen der verschiedenen Partner im Molekül gebunden zu sein. So gelingt es z.B. nicht, das AlCl_3 im Komplex mit BF_3 zu vertauschen. Aus diesem Grunde kann auch eine Übertragung der Verhältnisse auf die wesentlich grösseren Metalle Molybdän und Wolfram nicht ohne weiteres angenommen werden. Gegen eine solche spricht auch die Unlöslichkeit der aus der Primärreaktion entstehenden Produkte in Benzol. Die ursprünglich auch für das Chrom unter Ausbildung von $[\text{Me}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{AlCl}_4$ formulierten Primärvorgänge dürfen also im Falle des Molybdäns und Wolframs vorerst wohl noch unverändert wie folgt formuliert werden:



Die im zweiten Teil der Synthese zum ungeladenen Di-benzol-wolfram führende Disproportionierung im Alkalischen nach



hatte sich schon frühzeitig für $[Mo(C_6H_6)_2]^+$ beweisen lassen (36). Nunmehr konnte die ebenfalls quantitativ ablaufende Reaktion des Di-benzol-wolfram(I)-Kations durch Untersuchungen an reinem $[W(C_6H_6)_2]^+$ bestätigt werden. Diese für die präparative Darstellung der ungeladenen Elementkomplexe des Molybdäns und Wolframs so elegante Reaktion verläuft beim $[Cr(C_6H_6)_2]^+$ -Kation wesentlich unvollständiger. Sie ist nach



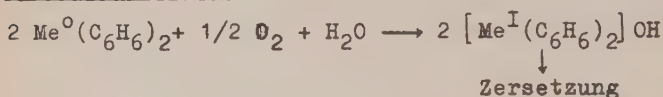
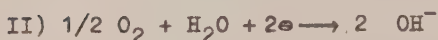
zu formulieren (38).

Zur Synthese des Di-benzol-chroms wird deshalb weit vorteilhafter die reduzierende Methode angewendet, wobei sich Ausbeuten bis zu 95% erzielen lassen.

c) Chemische Eigenschaften

Di-benzol-wolfram ist extrem sauerstoffempfindlich. In fester Form zersetzt sich die Substanz bei der Berührung mit Luft innerhalb 1/2-1 Minute unter Dunkelfärbung, während dieser Vorgang in Lösung unter Abscheidung dunkler Flocken sogar noch wesentlich schneller erfolgt. Es wurde festgestellt, daß die Verbindung in Suspension oder bei intensiver Benetzung mit einer mindestens 5%igen Alkali-hydroxydlösung gegen O_2 völlig beständig wird. Ein Kristall, der in Wasser an Luft unter Schwarzfärbung sehr bald in Zersetzung übergeht, bleibt in 5%iger KOH monatelang ohne die geringsten Anzeichen einer Farbänderung haltbar. Es ist jedoch nicht möglich, durch Abziehen des Wassers und Ausbildung eines KOH-Filmes ein auf diese Weise stabilisiertes trockenes Produkt zu erhalten. Hierbei scheint

sich sogar eine Steigerung der Luftempfindlichkeit bemerkbar zu machen. Zur Erklärung dieser zunächst am $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ entdeckten und im Zusammenhang mit der sonst zu beobachtenden extremen Unbeständigkeit dieser Verbindungen gegenüber Luftsauerstoff sehr bemerkenswerten Erscheinung könnte ein primärer Übergang in die Stufe des einwertigen Kations bei der Zersetzung etwa nach folgendem Schema angenommen werden:



Nach dem Massenwirkungsgesetz sollten im Überschuß vorhandene OH^- -Ionen das Gleichgewicht der Reaktion II weitgehend nach links verschieben und somit die zur Gesamtreaktion nötige Elektronenübertragung stark behindern. Eine andere Erklärung ließe sich etwa aus der Tatsache ableiten, daß es im Zuge der koordinativen Bindung der aromatischen Sechsringe an das Metall zu einer positiven Aufladung derselben kommt. Im Kristall sollten so an den Grenzflächen elektrostatische Kräfte vorhanden sein, welche eine lockere Anlagerung von OH^- -Ionen bewirken und somit rein sterisch eine Annäherung von O_2 -Molekeln verhindern könnten. Eine solche Annahme ließe sich auch durch den Befund stützen, daß bei Verwendung von konzentrierten KOH -Lösungen zur Dichtebestimmung nach der Schwebemethode viel zu geringe Werte gefunden worden waren. Es ist möglich, daß die sich ausbildende Schutzhülle von Hydroxylionen nicht nur sterisch, sondern im vorher erwähnten Sinne auch chemisch bei der Hemmung des Oxydationsvorganges eine Rolle spielt. Dabei sollte sich die Anhäufung von OH^- -Gruppen gerade an der Angriffsstelle des Sauerstoffs als besonders wirksam er-

weisen.

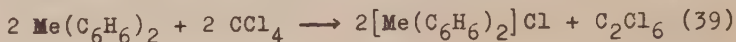
Die leichte Oxydierbarkeit der ungeladenen Elementkomplexe zu den einwertigen Kationen im neutralen und sauren Medium hatte sich schon bei Studien am Di-benzol-chrom gezeigt. Die z.B. mit AlCl_3 unter Al-Abscheidung einsetzende Umsetzung zu $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ verhindert das Eintreten einer Friedel-Crafts-Substitution am Ringe (25,26). Die durch Zusatz von Aluminiumchlorid ebenfalls zum einwertigen Kationenkomplex führende Oxydation an $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ verläuft jedoch ohne Abscheidung von Aluminium. Beim Zusammengeben ätherischer Lösungen von AlCl_3 und den ungeladenen Elementkomplexen momentan erhaltene gelborange Niederschläge konnten in THF/Äther umkristallisiert werden. Nach erfolgter Umsetzung mit Wasser zeigten sie das für die Kationen $[\text{Me}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ typische Verhalten wie Bildung von Fällungen mit Reineckeat, Tetraphenylborat und Hexafluorophosphat sowie die Disproportionierung mit Alkali zu den ungeladenen Elementkomplexen. Auch mit N_2 -gesättigter 2n HCl findet bei $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ eine sofortige Reaktion unter Bildung gelboranger Lösungen und deutlicher Gasentwicklung statt. Die entstandenen komplexen Kationen lassen sich wiederum durch die typischen Fällungsreaktionen nachweisen, so daß folgender Vorgang angenommen werden kann:



Eine gewisse Abstufung in den chemischen Eigenschaften von $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ wird aus ihrem Verhalten gegenüber 2n Essigsäure deutlich. Während nämlich Di-benzol-molybdän(O) in diesem Medium erst bei Anwesenheit von Sauerstoff zum Acetat $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{OOCCH}_3$ (36) oxydiert wird, bildet Di-benzol-wolfram(O) schon unter N_2 -Atmosphäre verhältnismäßig rasch das mit gelboranger Farbe lösliche Salz.

Die in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen unbegrenzt beständigen Lösungen von $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$

reagieren mit Methyljodid ebenfalls unter Entstehung des Kations. Analog der an $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ nachgewiesenen und für $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ wahrscheinlich gemachten Umsetzung mit CCl_4 nach



könnte dieser Vorgang nach



formuliert werden.

Mit Tetrachlorkohlenstoff allerdings reagieren Di-benzol-molybdän(0) und Di-benzol-wolfram(0) nicht in gleicher Weise, vielmehr erfolgt nach anfänglich grüner Auflösung eine baldige Zersetzung unter intensiver Eintrübung und nachfolgender Abscheidung dunkler Flocken. Derselbe Befund zeigt sich bei dem Versuch, die beiden Komplexe in Brombenzol zu lösen. Es ist gut möglich, daß auch hier ein Primärangriff der Agenzien unter Ausbildung des komplexen einwertigen Kations stattfindet. Nur scheinen die intermediär entstandenen Salze bei den vorliegenden Bedingungen sofort einer Zersetzung zu unterliegen. Das Verhalten gegenüber Chlorbenzol zeigt wiederum die größere chemische Beständigkeit des Di-benzol-molybdäns(0). Während nämlich $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ nach anfänglich grüner Auflösung bei Zimmertemperatur sehr bald unter fortschreitender Eintrübung völlig zersetzt wird, ist $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ unter diesen Bedingungen vollkommen stabil. Eine allmähliche Ausflockung läßt sich bei letzterem erst durch Erwärmung der Lösung auf etwa 90° erreichen. Di-benzol-wolfram wird schon bei 50° schlagartig schwarz.

Diese letzteren Eigenschaften der ungeladenen Elementkomplexe zeigen deutlich die kontinuierliche Abnahme der chemischen Stabilität in der homologen Reihe zum letzten Glied hin. Das Eintreten der geschilderten Zersetzungserscheinungen in organischen Medien beleuchtet aber auch eindringlich die große Bedeutung einer schnellen und in-

tensiven Reinigung anfallender Rohfraktionen während der Herstellung des Di-benzol-wolframs.

Mit unterschüssigem Jod läßt sich $W(C_6H_6)_2$ ebenso wie $Mo(C_6H_6)_2$ und $Cr(C_6H_6)_2$ in benzolischer Lösung nach

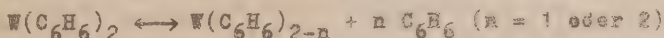


zu gelbem, schwerlöslich ausfallendem Di-benzol-wolfram(I)-jodid umsetzen.

d) Physikalische Eigenschaften

Durch Auskristallisieren aus Benzol dargestelltes Di-benzol-wolfram stellt glitzernde, meist rautenförmige Kristallblättchen von grüner, gegenüber Di-benzol-molybdän etwas zum Gelblichen verschobener Farbe dar. Die Löslichkeit in absolut sauerstofffreien Kohlenwasserstoffen wie n-Heptan und n-Hexan ist mäßig, am besten noch in Benzol. Im Hochvakuum beginnt merkliche Verflüchtigung bei 40° , die Bildung eines Metallspiegels wird bereits bei 60° deutlich, so daß die Sublimation als Reinigungsmethode gegenüber einer Umkristallisation wenig geeignet ist.

Im geschlossenen N_2 -gefüllten Röhrchen läßt sich unter dem Eigendampfdruck der Substanz erst bei $155-160^\circ$ eine allmählich eintretende Schwarzfärbung der Kristalle feststellen. Weit exakter kann diese Erscheinung durch Erhitzen der benzolischen Lösung im Bombenrohr verfolgt werden, da sich hierbei während des Zersetzungs Vorganges ein Metallspiegel an der Glaswand ausbildet. Diese Erscheinung tritt bei 160° ein. Die somit beobachtete Tatsache einer bedeutenden Verringerung der thermischen Stabilität im HV könnte am besten durch die Annahme eines Gleichgewichtes der Reaktion



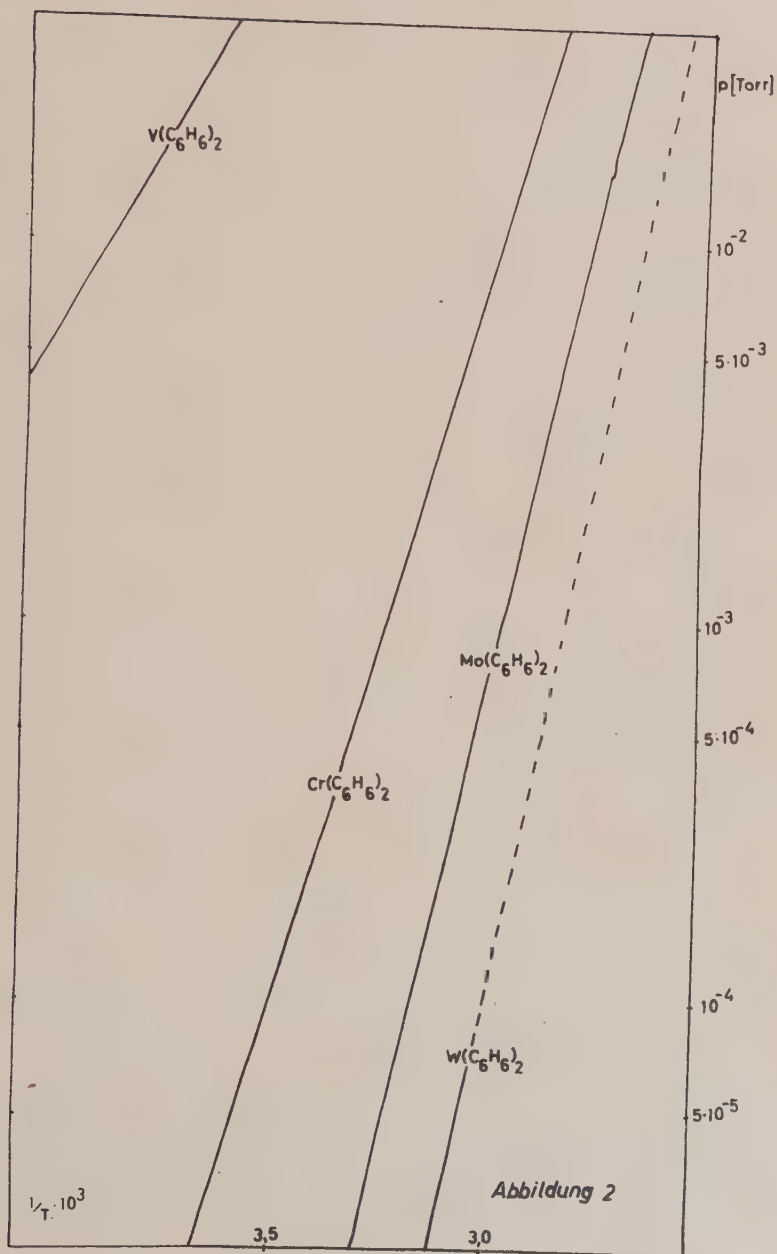
gedeutet werden. Im HV fände dabei durch die Entfernung von Benzol aus dem System leichter eine Verschiebung nach

der rechten Seite statt. Derselbe, wenn auch wesentlich geringere Effekt zeigt sich auch am $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$. An dieser Substanz erfolgt die Bildung eines Metallspiegels im HV ab 110° , in Benzollösung ab 155° . Allerdings nimmt die Verbindung im zugeschmolzenen N_2 -gefüllten Röhrchen schon bei 100° eine dunkle Färbung an. Ein Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden. Die Dichte von $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ wurde in Thouletscher Lösung nach der Schwebemethode bei 20° zu $2,66 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bestimmt. Für das nah verwandte $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ war sie schon früher in $\text{ZnCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ zu $\rho_{23^\circ} = 1,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ gefunden worden (36).

Die Dampfdrucke der Substanz, im Vergleich mit jenen von $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ gemessen, gibt Abbildung 2 in Form eines $\log p/\frac{1}{T}$ -Diagramms wieder. Der annähernd parallele Verlauf der Dampfdruckkurven von $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ - die Sublimationswärmen errechnen sich zu 22,62 bzw. 25,63 kcal/Mol - entspricht der engen Analogie beider Verbindungen. Die geringere Flüchtigkeit von Di-benzol-wolfram kommt dabei durch das schwerere Zentralatom zustande. Dieser Tendenz folgen auch die Kurvenzüge von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, indem sich Di-benzol-vanadin als die Verbindung mit dem leichtesten Metall als am flüchtigsten erweist. Allerdings zeigen $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ in ihrem Dampfdruckverhalten, wohl als Folge anderer Kristallstrukturen, keinen parallelen Verlauf zu den übrigen Gliedern mehr.

2. Das $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ -Kation

Das leicht bei den verschiedensten Umsetzungen aus dem ungeladenen Elementkomplex entstehende orangegelbe $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ -Kation läßt sich am besten durch Zugabe von berechneten Mengen unterschüssigen Jods zu einer Lösung von $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ in Benzol als Jodid darstellen. Das Salz



fällt hierbei als schwerlöslicher, voluminöser Niederschlag aus und kann nach dem Abfiltrieren durch Umkristallisieren aus Äthanol in langen orangegelben Nadeln erhalten werden. Diese sind mit derselben Farbe ebenso wie das auf nämliche Weise darstellbare $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{J}$ - im Gegensatz zu $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{J}$ - in Wasser leicht löslich. Das unter Luft- und Lichtabschluß in saurer, nicht oxydierender wässriger Phase beständige $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$ -Kation kann mit den üblichen Reagenzien für Aromaten-metallkomplex-kationen wie Reineckeat, Hexafluorophosphat, Tetraphenylborat gefällt werden und gleicht in dieser Eigenschaft wiederum aufs Engste dem $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$ -Ion.

Da die Umsetzungen ebenfalls an $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$ durchführbar sind, zeigt sich nunmehr auch hier eine weitgehende Ähnlichkeit der komplexen Kationen des Chroms, Molybdäns und Wolframs.

Bei Luftzutritt wird $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{J}$ im wässrigen System sofort unter Abscheidung dunkler Produkte oxydativ zersetzt. Diese Niederschläge lassen sich durch Zugabe einiger Tropfen konz. HCl spielend leicht zu einer klaren und tiefblau gefärbten Flüssigkeit auflösen. Daraus wird deutlich, daß bei dem Zersetzungs Vorgang kein metallisches Wolfram ausgefällt wird. Es darf als wahrscheinlich angenommen werden, daß durch den Angriff von O_2 unter Abspaltung von Benzol unlösliche höherwertige Hydroxyjodide gebildet werden. Im Gegensatz dazu bleibt eine gesättigte wässrige Lösung von $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ an Luft völlig klar und durchwandert im Laufe etwa einer Stunde die Farbstufen gelb, hellgrün, dunkelgrün, blau und ergibt schließlich farbloses Wolframmat. Hexachloroplatinat wird nach Zugabe von $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$ unter Schwarzfärbung zum Metall reduziert. Das im Gegensatz zu $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{OH}$ in Wasser praktisch unlösliche $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{OH}$ entsteht wie $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{OH}$ durch Versetzen von $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$ mit OH^- -Ionen als gelber Niederschlag schon bei ph 6-6,5. Nach Erreichen von ph 13 gehen beide Verbindungen unter

Disproportionierung und Grünfärbung einer überschichteten Benzolphase sofort in die ungeladenen Elementkomplexe und Molybdat(VI) bzw. Wolframat(VI) über.

$[W(C_6H_6)_2]J$ ist wie seine Homologen $[Mo(C_6H_6)_2]J$ und $[Cr(C_6H_6)_2]J$ sehr lichtempfindlich und muß deshalb, vor allem in Lösung, peinlichst vor Tageslicht geschützt werden. Mit diesen, bei den ungeladenen Elementkomplexen nicht in gleichem Maße auftretenden photochemischen Reaktionen zeichnet sich die geringere Stabilität der Kationen ab. Erwartungsgemäß findet diese Tatsache auch im thermischen Verhalten der Substanzen ihre Bestätigung. So wird $W(C_6H_6)_2$ (in Benzol) bei 160° zersetzt, während $[W(C_6H_6)_2]J$ (zugeschmolzenes Röhrchen) schon bei 120° verändert wird. Die gleichen Verhältnisse finden sich in den Reihen $Mo(C_6H_6)_2$ (155°)/ $[Mo(C_6H_6)_2]J$ (90°) und $Cr(C_6H_6)_2$ (300°)/ $[Cr(C_6H_6)_2]J$ (200°).

3. Struktur- und Bindungsfragen

In diesem Zusammenhang wurden auch verschiedene weitere, vornehmlich physikalisch-chemische Untersuchungen an $W(C_6H_6)_2$ und $[W(C_6H_6)_2]J$ sowie ergänzend an dem bisher noch nicht eingehender beschriebenen $[M(C_6H_6)_2]J$ durchgeführt und gelegentliche Vergleiche zum nahe verwandten $Mo(C_6H_6)_2$, $Cr(C_6H_6)_2$, $[Cr(C_6H_6)_2]J$ sowie auch $V(C_6H_6)_2$ gezogen.

Zunächst seien die Ergebnisse magnetischer Untersuchungen^{+) an den jeweils kristallinen Verbindungen $W(C_6H_6)_2$ und $[W(C_6H_6)_2]J$ zusammengefaßt (Tabelle 2).}

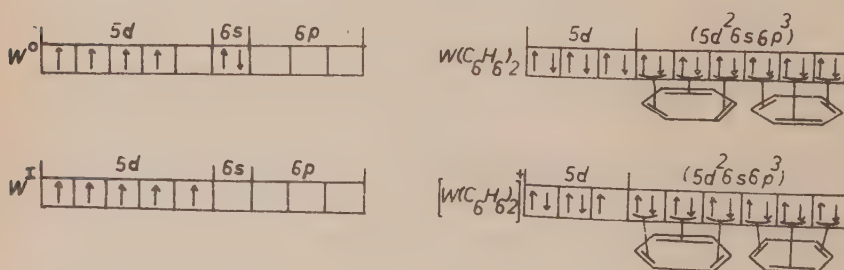
^{+) Herr} Dipl. Phys. H. G. Olf, Physikal. Institut der Techn. Hochschule München, sei für die Durchführung der Messungen an dieser Stelle herzlichst gedankt.

Tabelle 2

	Temperatur in °K	Molsuszeptibilität · 10 ⁶ cm ³ /Mol	P _{eff} B.M.	unge- paarte e ⁻
W(C ₆ H ₆) ₂	90	-210 ± 50	0	0
	193	-210 ± 50		
	294	-210 ± 50		
[W(C ₆ H ₆) ₂] ⁺	90	+3750 ± 180	1,58 ± 0,08	1
	193	+1700 ± 90		
	294	+1090 ± 40		

Sie beweisen für W(C₆H₆)₂ wie schon früher für Mo(C₆H₆)₂ und Cr(C₆H₆)₂ Diamagnetismus. Dies entspricht der Auffassung, daß in der Verbindung ebenfalls ein Durchdringungskomplex vorliegt, bei welchem das zentrale Metall(0) durch teilweise Miteinbeziehung der Ring-π-elektronen in seine Elektronenbahnen Radonkonfiguration erreicht. Eine wesentliche Beteiligung seiner 5d_{xz}, 5d_{yz}, 6s, 6p_x, 6p_y, 6p_z-orbitale ist dabei anzunehmen (Abbildung 3).

Abbildung 3



$[W(C_6H_6)_2]J$ zeigt Paramagnetismus, der mit 1,58 Bohr'schen Magnetonen jedoch eine stärkere Abweichung vom theoretischen Wert 1,74 für ein ungepaartes Elektron aufweist. Trotzdem läßt dieser Befund wohl noch den Schluß nämlicher kovalenter Bindungsverhältnisse wie beim $W(C_6H_6)_2$ unter Ausbildung der in Abbildung 3 angegebenen Elektronenbesetzung zu.

Zur Sicherung der Molekelgestalt des ungeladenen $W(C_6H_6)_2$ und $Mo(C_6H_6)_2$ wurden auch Dipolmessungen durchgeführt.⁺)

Die Messungen ergaben in beiden Fällen in Benzol bei 25° das Moment 0. Damit kann die bei $Cr(C_6H_6)_2$ röntgenographisch bewiesene (40,41) zueinander parallele Stellung beider Sechsringe im Zusammenhang mit dem magnetischen Verhalten bereits auch für $Mo(C_6H_6)_2$ und $W(C_6H_6)_2$ angenommen werden. Die Frage, ob die für $Cr(C_6H_6)_2$ feststehende hexagonal prismatische Molekelgestalt mit den Wasserstoffatomen in Deckung bei diesen ebenfalls vorliegt oder ob sich etwa ein hexagonales Antiprisma ausgebildet hat, läßt sich bisher nur aus indirekten Schlüssen beantworten. Röntgenographische Untersuchungen⁺⁺) haben bisher ergeben, daß $Mo(C_6H_6)_2$ und $W(C_6H_6)_2$, anders als das kubische $Cr(C_6H_6)_2$ und monokline $V(C_6H_6)_2$, ein rhombisches Gitter ausbilden und in dieser Eigenschaft den Verbindungen Ruthenocen und Osmocen gleichen. Da auch die Zellenkonstanten der genannten Substanzen gut miteinander übereinstimmen, ist es sehr wahrscheinlich, daß Di-benzol-molybdän(0) und Di-benzol-wolfram(0) ähnlich wie die pentagonal prismatisch gebauten Verbindungen $Ru(C_5H_5)_2$ und $Os(C_5H_5)_2$ (42,43) ebenfalls prismatische, nun aber hexagonale Molekelgestalt besitzen. Ein endgültiger Beweis für diese

⁺) Herrn Dipl.Chem. K.Fichtel gilt für die Durchführung dieser Messungen mein herzlichster Dank.

⁺⁺) Herr Dipl.Chem. R.Schneider hat diese Messungen in dankenswerter Weise durchgeführt.

Annahme kann jedoch erst durch eine Fourier-Analyse erbracht werden.

Die enge Strukturanalogie von $W(C_6H_6)_2$ und ebenso auch $Mo(C_6H_6)_2$ mit dem in seiner Doppelkegelstruktur feststehenden $Cr(C_6H_6)_2$ wie auch mit $V(C_6H_6)_2$ ergibt sich eindeutig aus einem Vergleich charakteristischer IR-Frequenzen, wie sie die nachfolgende Tabelle zusammenfaßt (44).

Tabelle 3: Charakteristische IR-Frequenzen von
Di-benzol-metall(0)-komplexen in cm^{-1}

$Cr(C_6H_6)_2$	$Mo(C_6H_6)_2$	$W(C_6H_6)_2$	$V(C_6H_6)_2$
459 s	362 s	331 s	424 s
490 vs	424 vs	387 vs	470 vs
671 vw	674 w	672 vw	689 ms
720 w	720 w	720 w	
734 w	735 w	734 ms	
794 vs	773 vs	798 vs	742 vs.
832 ms	811 ms		818 ms
866 w	877 ms	877 ms	845 w
871 vs	962 vs	961 vs	957 vs
		976 s	
999 s	1003 s	1010 ms	988 s
1022 ms	1030 w	1030 sh	1022 w
	1107 s	1107 ms	1110 w
1142 w	1131 ms	1126 w	1134 s
	1248 ms	1216 ms	1240 ms
1426 s	1421 vs	1414 s	1415 s
3037 s	3030 s	3012 ms	3062 ms

Auch die IR-Spektren der einwertigen Kationen-komplexe $[Cr(C_6H_6)_2]J$, $[Mo(C_6H_6)_2]J$ und $[W(C_6H_6)_2]J$ zeigen das

ihrem gleichartigen Molekelaufbau entsprechende Resultat. Die aus den Messungen erhaltenen typischen Frequenzen sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4: Charakteristische IR-Frequenzen von
Di-benzol-metall(I)-komplexen in cm^{-1}

$[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2] \text{ J}$	$[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2] \text{ J}$	$[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2] \text{ J}$
466 s	411 vs	378 vs
415 vs	333 vs	306 vs
673 w	690 w	673 vw
727 vw	740 sh	721 w
776 ms	791 vs	786 vs
782 vs	798 vs	791 vs
861 vw	858 w	837 w
		880 vw
962 s	963 w	955 s
989 ms	971 vs	985 ms
996 w	1002 s	995 ms
1122 ms	1136 s	1117 ms
1423 vs	1427 vs	1414 vs
1613 ms	1604 ms	
	1650 ms	1650 w
1773 w	1789 ms	1730 w
1828 w	1849 ms	1815 w
1866 w	1881 ms	1855 w
3012 ms	2947 vs	3012 s

Die aus den IR-Spektren der ungeladenen Elementkomplexe errechneten Kraftkonstanten $[\text{dyn/cm}]$ der Metall-Ring-Schwingung (44) stellen Vergleichszahlen für die Bindefestigkeit der Aromaten an das zentrale Atom dar.

Wie Tabelle 5 zeigt, stehen diese Werte näherungsweise in Zusammenhang mit den thermischen Stabilitäten der Substanzen. Einem Abfall der Kraftkonstanten von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ zu den Verbindungen $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ steht ein ebensolcher in den Zersetzungstemperaturen gegenüber. Hierbei wurden die an den benzolgelösten Substanzen gefundenen Werte eingesetzt.

Tabelle 5

Verbindung	Kraftkonstanten in 10^5 dyn/cm	Zersetzungs- temperatur	Bildungswärmen $\Delta H [\text{kcal/Mol}]$
			$\text{Me}_{\text{fest}} + 2\text{C}_6\text{H}_{6\text{gas}} \rightarrow \text{Me}(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{fest}$
$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	4,0	300°C	+14,2 kcal/Mol
$\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	3,3	155°C	+32,0 kcal/Mol
$\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	3,5	160°C	

Zur Ergänzung der spektroskopischen Ergebnisse wurden durch kalorimetrische Messungen der Verbrennungswärmen an $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ auch die Enthalpien ΔH der Reaktion $\text{Me}_{\text{fest}} + 2\text{C}_6\text{H}_{6\text{gas}} \rightarrow \text{Me}(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{fest}$ festgestellt.⁺) Die in Tabelle 5 ebenfalls aufgeführten Ergebnisse führen jedoch zu einem Widerspruch mit den bisherigen Erfahrungen, da hiernach die Bindung Mo-Aromat wesentlich fester sein sollte als jene von Cr-Aromat. Eine Beseitigung dieser Schwierigkeit ergibt sich wohl durch die Berücksichtigung der im Zuge der komplexen Aromatenauf-lagerung am Metall zu leistenden Promotionsenergie. Auch die Lichtabsorption im sichtbaren und ultraviolet-ten Bereich wurde vergleichend für $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ in n-Hexan sowie für $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{J}$, $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{J}$ und $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{J}$ in abs. Äthanol aufge-

⁺) Für diese Messungen gilt Herrn Dipl.Chem. A.Reckziegel mein herzlicher Dank

nommen.^{+) Die nachfolgende Tabelle 6 gibt die Lage der Maxima bzw. der sich aus Überlagerungen ergebenden Vorbanden.}

Tabelle 6 Charakteristische Absorptions-Frequenzen in $m\mu$

$Cr(C_6H_6)_2$	$Mo(C_6H_6)_2$	$W(C_6H_6)_2$	$V(C_6H_6)_2$
517 sh	435 sh	455 sh	445 vs
413 vs	389 vs	406 vs	348 vs

$[Cr(C_6H_6)_2] J$	$[Mo(C_6H_6)_2] J$	$[W(C_6H_6)_2] J$
410 sh		
332 s	352 s	433 s
270 s	302 s	321 s

Bei den ungeladenen Verbindungen zeigt sich im blauen Adsorptionsbereich eine in der Reihenfolge $Cr(C_6H_6)_2$, $W(C_6H_6)_2$, $Mo(C_6H_6)_2$ nach kürzeren Wellenlängen hin verlagerte, für die Farbe der Lösungen verantwortliche deutliche Vorbande, auf welche im kürzerwelligen Gebiet ein in derselben Folge verschobenes, jeweils wohlausgebildetes Maximum erscheint. Eine große Ähnlichkeit der Kurvenzüge von $Mo(C_6H_6)_2$ und $W(C_6H_6)_2$ ist zu beobachten. Das Spektrum von $V(C_6H_6)_2$ entspricht in seinem Verlauf hingegen einem anderen Typ.

Die Absorptionsspektren der in gelöster Form gelb vorliegenden Jodide der einwertigen Kationenkomplexe zeigen ein einheitliches Bild mit jeweils zwei ausgebildeten Maxima, wobei die einander entsprechenden Banden jedoch in der zur

^{+) Für freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Messungen und der Diskussion der Ergebnisse sei V.Zanker, F.Mader und J.Thies, Physikal.Chem.Institut der Techn.Hochschule München herzlichst gedankt.}

Reihe der ungeladenen Verbindungen umgekehrten Folge $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{J}$, $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{J}$, $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{J}$ nach kürzeren Wellenlängen hin verschoben liegen. Beim gelb gefärbten $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{J}$ dürfte eine ganz schwach ausgebildete Vorbande bei etwa $410\text{m}\mu$ möglicherweise die Eigenfarbe bedingen.

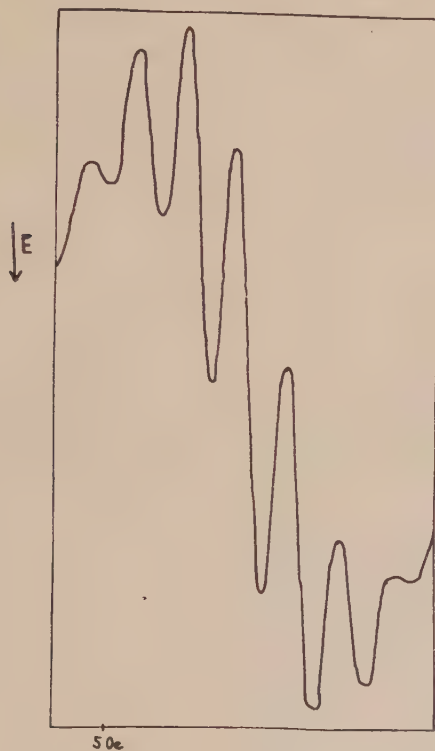
Einen vertieften Einblick in den Molekülbau der untersuchten Verbindungen erlaubt auch die Anwendung der Methode der Elektronenresonanzspektroskopie. Die am $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ -Kation schon früher durchgeführten Messungen (45) ergaben das Bild elf äquidistanter Linien im Abstand von etwa 3,5 Oe. Die Autoren sehen in diesem Ergebnis den Beweis für die gleichmäßige Verteilung des ungepaarten Elektrons über das gesamte π -Elektronensystem beider Benzolringe, wodurch eine Spinkopplung mit allen 12 äquivalenten Protonen beider Aromaten eintritt. Dieser Vorgang hat eine Aufspaltung des Elektronenresonanz-Signals in 13 Hyperfeinstrukturen zur Folge. Daß von diesen 13 Komponenten nur 11 aufgefunden werden konnten, liegt nach Meinung der Autoren an dem schlechten Signal/Rausch-Verhältnis der beiden äußeren Linien.

Nunmehr wurde auch das Verhalten von $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ im Mikrowellenbereich untersucht.⁺⁾ Zur Messung gelangte eine Lösung von $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{J}$ in abs. Äthanol (10^{-3}Mol/Liter). An dieser Probe ließ sich bei tiefen Temperaturen eine Auflösung des Signals in sieben Hyperfeinstrukturen erreichen. Das erhaltene Elektronenresonanzspektrum ist in Abbildung 4 gezeigt.

Die Ausmessung der äquidistanten Linienabstände ergibt mit 5 Oe einen gegenüber dem $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ -Spektrum um

⁺⁾ An dieser Stelle gilt mein ganz besonderer Dank Herrn Doz. Dr.K.H.Hausser, Heidelberg, für die freundliche Überlassung der Meßergebnisse und klärende Diskussion.

Abbildung 4 Elektronenresonanzspektrum von $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$



40% vergrößerten Abstand. Dies bedeutet eine wesentlich stärkere Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und den 12 gleichwertigen Protonen.

Aus dieser Tatsache heraus kann der wichtige Schluß gezogen werden, daß in den aromatischen Ringen von $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ eine größere Elektronendichte vorzuliegen scheint als in jenen von $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$. Für die noch ausstehenden Untersuchungen am $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ -Kation läßt sich

zunächst mit großer Wahrscheinlichkeit voraussagen, daß hierbei wegen des weiterhin gesteigerten Gewichtes des Zentralatoms eine Auflösung in Hyperfeinstrukturen noch schwieriger zu erreichen sein dürfte. Allerdings ergäben schon geringfügige Aufspaltungen eines Signals sowie dessen Lage selbst wertvolle Erkenntnisse etwa zur Frage, ob in den Ringsystemen von $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ eine nochmals erhöhte Elektronendichte vorliegt.

II. Umsetzungen am System $\text{MeHal}_x/\text{AlHal}_3/\text{Al}/\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$

Durch die Erweiterung der erstmals zur Herstellung von Di-benzol-chrom(0) verwendeten "reduzierenden Friedel-Crafts-Reaktion" auf Alkyl- und Aryl-Derivate des Benzols war es gelungen, zahlreiche neue Sechsring-aromaten-komplexe von Metallen der 6.Nebengruppe zu erhalten. So wurden mit Hilfe dieser Methode etwa die Verbindungen Di-toluol-, Bis-tetralin- (46), Bis-diphenyl-chrom(0) (47) sowie Dimesitylen-molybdän(0) (36) dargestellt, welche sich alle in ihren Eigenschaften weitgehend an die Grundkörper Di-benzol-chrom(0) und Di-benzol-molybdän(0) anschließen.

Wesentlich größere Unterschiede zu diesen Substanzen sollten jedoch jene Di-aromaten-metall-komplexe aufweisen, welche funktionelle Gruppen im Ring enthalten. Die zur Darstellung solcher Verbindungen versuchten Substitutionsreaktionen am Di-benzol-chrom, wie sie u.a. vom Ferrocen (27, 28, 29, 30) her bekannt sind, scheiterten an der großen Neigung des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, mit Friedel-Crafts-Katalysatoren in das einwertige, geladene Kation $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ überzugehen (25, 26). Nur im Di-benzoesäure-chrom (48) soll bisher eine derartige Verbindung, allerdings auf einem anderen Wege, erhalten worden sein.

1. Untersuchungen an $\text{MoCl}_5/\text{AlCl}_3/\text{Al}/\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$

Eine Möglichkeit, solche Komplexe mit funktionellen Gruppen am Ring zu erhalten, schien auch im Einsetzen des substituierten Aromaten in die reduzierende Friedel-Crafts-Reaktion vorhanden zu sein. Bei der Wahl der zu verwendenden Verbindungen sollten angesichts der im Komplex vorliegenden speziellen koordinativen Bindungsverhältnisse besonders Aromaten mit großer Elektronendichte am Ring bevorzugt sein. Diese Forderung ist im Dimethylanilin aufgrund seiner Mesomerie- und Induktionsverhältnisse (Dipolmoment 1,58 Debye) in hervorragendem Maße erfüllt.

Versuche, durch Umsetzung dieses Aromaten mit CrCl_3 unter den Bedingungen der Di-benzol-chromsynthese eine Ringauflagerung am Metall zu erreichen, waren schon früher gescheitert. Im aufgearbeiteten Reaktionsgemisch konnte keine metallorganische Komplexverbindung gefunden werden.

Trotz der bedeutend geringeren Stabilität des Di-benzol-molybdäns(0) gegenüber Di-benzol-chrom(0), wie sie wohl auch in der schlechteren Ausbeute bei der Synthese ihren Ausdruck findet, wurden die Versuche zur Auflagerung des Dimethylanilin-Ringes an das Metall nunmehr am Molybdän aufgenommen. Die Reaktion wurde unter Stickstoffatmosphäre mit einem Überschuß an AlCl_3 und einer Lösung von Dimethylanilin in aromatenfreiem Testbenzin bei 120° durchgeführt. Im Verlauf von 25 Stunden bildeten sich im Gegensatz zur Synthese mit Benzol zwei flüssige Phasen, deren untere, dunkelgefärbte, nach vorsichtiger Hydrolyse mit Methanol/Wasser eine luftempfindliche, dunkelbraune wäßrige Lösung ergab. Da in dieser Flüssigkeit auch Dimethylaniliniumsalze vorlagen, konnten die erhaltenen Fällungen mit Kalignost und Reineckeat keinen Aufschluß über das Vorliegen eines metallorganischen Komplexes geben. Bei Zugabe von starkem Alkali zeigte sich jedoch bald die für das $[\text{Mo}(\text{Ar})_2]^+$ -Kation typische Disproportio-

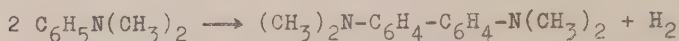
nierungsreaktion. Diesmal schied sich nach anfänglicher Eintrübung ein grünes Öl ab, welches sich als extrem luftempfindlich erwies. Unter Verwendung der an Di-benzol-molybdän(O) gewonnenen Erfahrungen wurde nunmehr die gesamte schwerere Flüssigkeitsschicht nach dreimaligem guten Ausschütteln mit N₂-gesättigtem n-Hexan unter guter Kühlung in 30%iger Kalilauge der Hydrolyse und der zugleich damit erfolgenden Disproportionierung unterworfen. Es bildet sich hierbei ein schwarzbraun gefärbtes, übelriechendes Gemisch, aus welchem sich mit viel n-Hexan eine rotbraune, luftempfindliche organische Phase erhalten ließ. In weitgehender Analogie zur Herstellung von Di-benzol-wolfram(O) wurde die Lösung zur Reinigung chromatographiert. Durch völliges Einengen der erhaltenen grünen Fraktion, zum Schluß im HV, wurde ein grünes, viscoses Öl erhalten, welches beim Abkühlen auf etwa -40° ohne Zurücklassung einer Mutterlauge zu einheitlichen Kristallen erstarrte, um bei geringer Temperaturerhöhung wieder völlig in den flüssigen Zustand überzugehen. Das IR-Spektrum zeigte jedoch eine offensichtlich noch starke Verunreinigung des Produktes mit Dimethylanilin. Die Entfernung desselben durch fraktionierte Destillation im HV scheiterte vorerst an der geringen Flüchtigkeit der Substanz und ihrer großen Temperaturempfindlichkeit. Auch Kristallisierungsversuche in n-Heptan bei -70° ergaben keine Abtrennung der Verunreinigungen. Erst nachdem sich durch besondere Vorkehrungen das erreichbare HV um 2 Zehnerpotenzen auf etwa 10⁻⁶Torr hatte steigern lassen, konnte schließlich durch wiederholte Destillation bei 160° etwa 1ccm eines grünen, nunmehr dimethylanilinfreien Öles erhalten werden. Dieses zeigte die für einen Sechsring-aromaten-metall-komplex zu erwartenden Eigenschaften. So trat die rasche Zersetzung an Luft besonders eindrucksvoll an Watte unter sofortiger Selbstentzündung ein. In Tropfenform überzog sich die Flüssigkeit dabei mit einem

dünnen, dunkelgefärbten Häutchen, welches das Innere vor weiterer Oxydation schützte. Das grüne Öl löste sich bei -15° in 3n HCl mit orangeroter Farbe auf. Erwärmung dieser Flüssigkeit auf Zimmertemperatur führte unter Aufhellung zu schneller Zersetzung. Auch durch Umsetzung mit Jod ließ sich in n-Hexanlösung unter Methanol/Trockeneis-Kühlung ein orangeroter Niederschlag ausfällen, der allerdings schon bei etwa -40° schlagartig dunkelfarbig wurde.

Überraschenderweise war in der erhaltenen Substanz kein gebundener Stickstoff nachzuweisen. Verbrennungs- und Metallanalysen ergaben Werte, die auf ganz andere Komplexe als den erwarteten hinwiesen. Die Ergebnisse entsprachen Verbindungen wie etwa Bis-cyclohexylbenzol-molybdän(O) $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ oder Bis-cyclohexenylbenzol-molybdän(O) $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_9)_2$. Das zur Klärung aufgenommene IR-Spektrum wies neben spezifischen Absorptionsbanden für gebundene Sechsering-aromaten-komplexe (3021 s, 1447 vs, 1125 ms, 1019 s, 978 ms und 801 w cm^{-1}) weitere Frequenzen auf, welche CH_2 -Gruppen zuzuordnen waren. So zeigten Banden bei 2924 vs und 2865 sh cm^{-1} das Auftreten von CH_2 -Valenzschwingungen in der Molekel. Absorptionen mit den Wellenzahlen 1370 s, 1276 w, 1224 w und 946 w waren auf Deformationsschwingungen von CH_2 -Gruppen zurückzuführen (49, 50). Die bei 1613 s auftretende Bande konnte eindeutig freien C=C-Doppelbindungen zugeordnet werden. Diese Ergebnisse ließen in Verbindung mit den Analysenwerten den Schluß zu, daß in dem erhaltenen grünen Öl ein Bis-cyclohexenylbenzol-molybdän(O) $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_9)_2$ vorlag. Eine Lagebestimmung der C=C-Doppelbindung konnte jedoch nicht durchgeführt werden.

Die Synthese hat also hier den überraschenden Weg über eine Kondensation zweier Dimethylanilinmoleküle unter Desaminierung und Hydrierung am Ring eingeschlagen. Eine

Erklärung hierfür könnte sich aus der Reaktionsweise von Dimethylanilin mit AlCl_3 anbieten. Während nämlich im geschlossenen Rohr selbst nach 10-stündigem Erhitzen eines Gemisches beider Substanzen auf 250° keine Veränderung am Aromaten zustande kommt, läuft dabei an Luft schon bei tieferer Temperatur folgende Kondensation ab (51):



Dieser letzten Endes auf eine Oxydation hinauslaufende Vorgang kann sicherlich auch unter sauerstofffreien Bedingungen bei Anwesenheit von MoCl_5 vor sich gehen, da dieses eine große Affinität zu Wasserstoff aufweist. Das somit entstandene Kondensationsprodukt sollte nunmehr bei den Bedingungen einer reduzierenden Friedel-Crafts-Synthese eine Aromatenauflagerung unter Bildung des komplexen $[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Mo}^+$ -Kations eingehen.

Wie jedoch das stickstofffreie Endprodukt zeigt, muß während des Reaktionsablaufes eine Desaminierung eingetreten sein. Aus diesem, wahrscheinlich schon während der Primärreaktion erfolgenden Schritt zeigt sich deutlich eine Schwächung der Bindung $\text{C}_{\text{arom.}}-\text{N}$ im Molekül. Als Ursache für diese Erscheinung kann die Elektronenverarmung der Ringe betrachtet werden, wie sie die koordinative Bindung an das Metall nach sich zieht.

Das somit intermediär gebildete Bis-diphenyl-molybdän scheint nun unter den Bedingungen der Synthese einer partiellen Hydrierung zum Bis-cyclohexenylbenzol-molybdän zu unterliegen. Diese auch bei kondensierten Aromaten- π -komplexen des Chroms beobachtete Tatsache ist geeignet, gewisse Abstufungen in der Neigung zur Wasserstoffanlagerung aufzuzeigen. So wurde beim Einsetzen von Naphthalin in die Synthese anstelle des erwarteten Dinaphthalin-chroms(0) ein Bis-tetralin-chrom(0) (52) erhalten.

Auch beim Phenantren (52) fand eine solche Teilhydrierung statt, sie führte jedoch nicht zu einem einheitlichen Produkt. Verschiedene Gründe lassen es als wahrscheinlich erscheinen, daß die Wasserstoffanlagerung erst während der Hydrolyse der Primärprodukte erfolgt. Sie unterbleibt eigenartigerweise beim Diphenyl, welches ja als ein Phenantren ohne Methylenbrücke angesehen werden kann. Unter den Bedingungen der Di-benzolchrom-Synthese läßt sich damit ein Bis-diphenyl-chrom(O) herstellen (47). Wie der Versuch am Dimethylanilin gezeigt hat, scheint in den Molybdänaromatenkomplexen die Neigung zur Hydrierung wesentlich stärker ausgeprägt zu sein.

Um diese Aussagen zu stützen und zugleich die angenommene Reaktionsweise des $C_6H_5N(CH_3)_2$ bei der Synthese weiterhin abzusichern, wurde ein Versuch unter Verwendung von Diphenyl angesetzt.

Geht man von der Voraussetzung aus, daß die bei der Umsetzung mit Dimethylanilin entstehenden Nebenprodukte keinen Einfluß auf den Reaktionsweg ausüben, dann sollte bei genau denselben Bedingungen auch hier ein Bis-cyclohexenylbenzol-molybdän erhalten werden. Der Versuch ergab zunächst in der geringen Ausbeute von wenigen Tropfen ein gelbes Öl, welches offensichtlich noch mit intensiv orangegefärbten organischen Polymerprodukten verunreinigt war. Eine in Benzol aufgenommene kleine Probe hinterließ nämlich nach Zersetzung an Luft und Absetzen der gebildeten dunklen Flocken eine orangerotgefärbte Lösung. Nach den bisherigen Erfahrungen müßte hierbei jedoch eine nahezu farblose Flüssigkeit zurückbleiben. Erst durch mehrmaliges Chromatographieren konnten die Verunreinigungen entfernt und in äußerst geringer Menge ein grünes öliges Produkt erhalten werden. Analysen waren wegen Substanzmangel nicht durchführbar,

jedoch macht es die äußere Ähnlichkeit der so gewonnenen Flüssigkeit mit dem aus Dimethylanilin dargestellten Stoff nicht unwahrscheinlich, daß hier -wenn auch in minimaler Ausbeute- in der Tat ebenfalls ein Bis-cyclohexenylbenzol-molybdän entstanden ist.

Die mit dem Amin so viel besser ablaufende Reaktion ist vielleicht aus einer günstigen Wirkung der dabei entstandenen Nebenprodukte zu erklären. Für in unbefriedigender Weise erfolgende Synthesen würden sich hiermit aus der Möglichkeit einer Beimischung stickstoffhaltiger Substanzen neue Gesichtspunkte ergeben. Es könnte aber auch sein, daß es im Laufe der Umsetzung gar nicht zur Ausbildung definierter Produkte kommt und intermediär entstehende Zwischenstufen mit vorhandenen Reaktionspartnern sofort weiterreagieren.

2. Versuche mit Halogenbenzolen

Nach dem Scheitern der Versuche, durch Umsetzung des Systems $\text{MoCl}_5/\text{AlCl}_3/\text{Al}/\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$ bei Verwendung von Dimethylanilin einen entsprechenden Komplex zu erhalten, wurde nunmehr die Eignung von Chlorbenzol hierfür untersucht. Es war allerdings zu erwarten, daß der induktive Effekt des Halogenatoms und die damit verbundene Positivierung des aromatischen Systems (1,56 Debye) von vornherein die Neigung zur Auflagerung an das Metall wesentlich verringern würde. Ließ sich aber dennoch eine Bindung der Ringe an das zentrale Atom erreichen, so sollte eine Abspaltung von Halogen weit schwerer erfolgen als die Desaminierung. Die Energie der Bindung $\text{C}_{\text{arom.}}-\text{Cl}$ besitzt nämlich mit 102 kcal/Mol gegenüber $\text{C}_{\text{arom.}}-\text{N}$ mit nur 73 kcal/Mol einen wesentlich höheren Wert (53).

Ein erster, bei 120° durchgeführter Versuch zeigte, daß in Wirklichkeit ganz andere Verhältnisse sich ausbilde-

ten. Nach zweistündiger Reaktionsdauer führte eine offensichtlich stattfindende HCl-Entwicklung zur Zerstümmerung des Bombenrohres. Ein im Dreihalskolben angesetzter Versuch ergab bei 20-stündiger Reaktionsführung und Aufarbeitung in geringer Menge ein grünes, luftempfindliches Sublimat, in welchem sich jedoch kein Halogen nachweisen ließ. Durch das IR-Spektrum konnte die Substanz schließlich als Di-benzol-molybdän(O) identifiziert werden. Im Hinblick auf die Tatsache, daß die Energie der Bindung $C_{\text{arom.}}-Cl$ um 6 kcal/Mol größer ist als die von C-C in aromatischen Ring-Kohlenwasserstoffen (53), zeigt diese unerwartete Abspaltungsreaktion, welche tiefgreifende Veränderungen bei der koordinativen Bindungsbeteiligung des Ringes an der C-Cl-Bindung hervorgerufen werden. Ein wesentlich fester gebundenes Halogenatom liegt im Fluorbenzol vor. Diese Verbindung zeigte jedoch bei den durchgeführten Umsetzungen nicht die geringste Neigung zur Komplexbindung am Molybdän. Als Erklärung dafür kann angenommen werden, daß hier der induktive Effekt des äußerst festgebundenen Fluoratoms einen zu starken Abzug von Elektronen aus dem aromatischen Ring verursacht.

Nach diesen bisherigen Ergebnissen war es verständlich, daß auch mit Brombenzol bei 125° ebenfalls nur Di-benzol-molybdän erhalten werden konnte. Um die bei höherer Temperatur also sichtlich bevorzugte Halogenabspaltung zu umgehen, wurde nunmehr versucht, durch Anwendung schonenderer Bedingungen während der Primärreaktion doch noch einen halogenhaltigen Komplex zu erhalten. Dabei sollten die durch Studien an der Di-benzol-chrom-synthese gewonnenen Erfahrungen nützliche Dienste erweisen. So wurde, wie schon während der Bemühungen um eine verbesserte Darstellung des $W(C_6H_6)_2$, untersucht, ob sich die am System $CrBr_3/AlBr_3/Al/C_6H_6$ / wenig Mesitylen gefundene Erniedri-

gung der Reaktionstemperatur (38) auch an $\text{MoBr}_3/\text{AlBr}_3/\text{Al}/\text{C}_6\text{H}_6$ /wenig Mesitylen mit gleichem Erfolg durchführen ließ. Das Experiment ergab jedoch bei 20° keine Umsetzung unter Verbrauch von Al. Das Gemisch mußte bis auf 70° erwärmt werden, damit in gewünschter Weise das Metall verschwand und eine Reduktion des Molybdänhalogenids zu niedrigeren Wertigkeitsstufen eintrat. Die Aufarbeitung des erhaltenen Produktes ergab jedoch keinen Metallaromaten-komplex.

Um zu untersuchen, ob etwa durch die bessere Eignung des Chroms zur reduzierenden Friedel-Crafts-Reaktion ein Erfolg erreicht werden konnte, wurde diese Umsetzung auch an CrBr_3 wiederholt. Wiederum mußte infolge der geringen Neigung, bei Zimmertemperatur durchzureagieren, auf etwa 70° erwärmt werden. Die Aufarbeitung des erhaltenen Gemisches ergab jedoch auch hier keinen Metallorganischen Komplex.

Aus dem Mißlingen dieser, unter schonenden Temperaturverhältnissen durchgeführten Versuche läßt sich der Schluß ziehen, daß an Halogen gebundenes Benzol im Vergleich zum Grundkörper eine wesentlich geringere Neigung zur koordinativen Bindung an das Metall besitzt. Erzwingt man durch Temperaturerhöhung die Auflagerung, so findet gleichzeitig eine Abspaltung von Halogen unter Entweichen von HCl oder HBr statt und es bildet sich der Benzolkomplex. Der Gasaustritt läßt sich dabei leicht quantitativ erfassen. Für später in diesem Rahmen durchzuführende Arbeiten ergibt sich hiermit eine Möglichkeit, das sonst kaum zu verfolgende Einsetzen der Aromatenauflagerung direkt erkennen und auch Aussagen über das Ausmaß der Umsetzung gewinnen zu können.

Schließlich wurde auch noch geprüft, ob sich ein $\text{Me}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Hal})_2$ etwa unter Ausnutzung einer an der Verbindung $3[\text{Cr}(\text{Ar})_2]\text{AlCl}_4 \cdot 4 \text{AlCl}_3$ gefundenen weitgehenden Austausch

fähigkeit von Ar darstellen ließ (38). Dabei sollte das nach $3 \text{ Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2 + 8 \text{ AlCl}_3 \rightarrow 3 [\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2] \text{AlCl}_4 \cdot 4 \text{ AlCl}_3 + \text{Al}$ hergestellte System beim Erwärmen mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ im Sinne der Gleichung $3 [\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2] \text{AlCl}_4 \cdot 4 \text{ AlCl}_3 + 6 \text{ C}_6\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow 3 [\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2] \text{AlCl}_4 \cdot 4 \text{ AlCl}_3 + 6 \text{ C}_6\text{H}_6$ reagieren. Gebildetes Benzol ließ sich durch Abdestillieren aus dem System entfernen.

Das IR-Spektrum des aus dem Versuch erhaltenen braunen halogenfreien Produktes zeigte jedoch die Banden des reinen Dibenzol-chroms. Eine bei 240° im Bombenrohr durchgeführte gleiche Umsetzung führte ebenfalls nur zu $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$.

Diese Versuchsergebnisse stützen nachhaltig die schon vorher gewonnene Erkenntnis von der geringen Neigung stickstoff- oder halogensubstituierter Benzols zur Ausbildung des koordinativ gebundenen Ringsystems.

III. Dampfdruckmessungen

Bei Untersuchungen des Dampfdruckverhaltens an den Verbindungen $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ hatte sich in dem näherungsweise parallelen Verlauf der erhaltenen Geraden eine große Ähnlichkeit beider Komplexe gezeigt. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen umfassender vergleichender Betrachtungen in chemischer und physikalischer Hinsicht, die erkennen ließen, daß in beiden Verbindungen weitgehende Strukturanalogien vorliegen.

1. Kristallgitter von Übergangsmetall-di-cyclopentadienylen

Eine ganze Reihe solcher analoger Substanzen liegt nun in den Metall-di-cyclopentadienylen der 1. Periode der Nebengruppenelemente vor. Durch Röntgenuntersuchungen am Ferrocen selbst (17,18,19,54,55,56) sowie an $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (56), $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (57), $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (58) und $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (59) konnte gezeigt werden, daß mit Ausnahme von $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ alle diese

Verbindungen ein monoklines Gitter der wahrscheinlichen Raumgruppe C_{2h}^5 besitzen, wobei sich 2 Molekeln in der Elementarzelle befinden. Diese Verhältnisse ließen sich völlig auch an $Mg(C_5H_5)_2$ (57, 60) bestätigen, weshalb die Substanz in diesem Zusammenhang ebenfalls als Glied der aufgeführten Reihe betrachtet werden soll. An $Mn(C_5H_5)_2$ wurde hingegen eine rhombische Kristallstruktur mit 16 Molekeln in der Elementarzelle gefunden (59). Indirekte Schlüsse wie der auf die Größe des Elementarvolumens, Molekel und die monokline Mischkristallbildung mit dem monoklinen $Mg(C_5H_5)_2$ nach C_{2h}^5 machen jedoch für $Mn(C_5H_5)_2$ dieselbe pentagonal antiprismatische Molekelgestalt wie die des Ferrocens im Kristallgitter sehr wahrscheinlich. Auch bei $Os(C_5H_5)_2$ und $Ru(C_5H_5)_2$ gelingt es, Mischkristalle mit $Fe(C_5H_5)_2$ nach C_{2h}^5 zu erhalten. Tabelle 7 stellt die Ergebnisse an monoklinen $Me(C_5H_5)_2$ -Verbindungen gegenüber.

Tabelle 7 Kristallgitterkonstanten von $Me(C_5H_5)_2$

Substanz	a in Å	b in Å	c in Å	Winkel °	f = Elementarvolumen in Å ³
$Fe(C_5H_5)_2$	5,91	7,59	10,51	121,1	201,8
$Co(C_5H_5)_2$	5,90	7,71	10,60	121,1	206,4
$Ni(C_5H_5)_2$	5,88	7,86	10,68	121,2	211,1
$Cr(C_5H_5)_2$	5,92	7,88	10,72	121,2	213,8
$V(C_5H_5)_2$	5,88	8,02	10,82	121,3	218,0
$Mg(C_5H_5)_2$	5,98	8,04	10,98	121,9	224,1

Die Übereinstimmung der Molekelgestalt dürfte auch der Grund für die auffallende Ähnlichkeit der Schmelzpunkte sein: $Fe(C_5H_5)_2$ 173-174°C, $V(C_5H_5)_2$ 167-168°C, $Cr(C_5H_5)_2$ 173°C

$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 172-173°C, $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 173-174°C, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 173-174°C, $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 176-178°C, $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 199°C und noch mehr $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 230°C liegen außerhalb dieser Reihe. Dies dürfte vor allem mit der Größe des Zentralatoms, möglicherweise auch mit der etwas anders gearteten Molekelgestalt zusammenhängen. Es erschien nun von Interesse, vergleichend die Dampfdrucke der leichtflüchtigen Metall-di-cyclopentadienyle aufzunehmen und zu klären, ob möglicherweise auch darin eine einheitliche Veränderung, etwa im Zusammenhang mit dem Gang der Massen zu finden war. Zugleich mußten sich aus denselben auch Werte für die Sublimationswärmen entnehmen lassen, welche unter Umständen Gesetzmäßigkeiten aufwiesen.

Da die Kenntnis der Dampfdrucke sowie der Sublimations- und Verdampfungswärmen sowohl von allgemeinem, als auch von speziellem Interesse z.B. für gleichzeitig laufende kalorimetrische Messungen war, wurden im Zuge der durchgeführten Untersuchungen auch noch die Dampfdruckkurven folgender weiterer Verbindungen festgelegt:

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_6\text{H}_6$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$, $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $[1,1'(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{Be}$, $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{VC}_4\text{H}_6(\text{CO})_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}[2,3(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_4](\text{CO})_2$, TlC_5H_5 , $\text{TlC}_5\text{H}_4\text{CH}_3$, $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$, $[\text{s}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{Cr}$ und $[1,2,4(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{Cr}$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$.

2. Dampfdruckuntersuchungen

a) Theorie

Die Verdampfung ist der Übergang eines Stoffes aus dem flüssigen oder festen Zustand in den gasförmigen. Im letzteren Falle spricht man von Sublimation.

Der Vorgang bedeutet thermodynamisch die Überwindung der gegenseitigen Anziehung der Molekeln bzw. Atome, welche in den kondensierten Phasen wirksam wird. Die Energie, welche dazu erforderlich ist, nennt man Verdampfungsenthalpie oder Verdampfungswärme und bezeichnet sie, bezogen auf ein Mol,

mit $L_{\text{verd.}}$ bzw. $L_{\text{subl.}}$. Für den einzelnen Stoff ist sie eine spezifische Größe und eine Funktion der Konstitution.

Findet die Verdampfung in einem geschlossenen System statt und ist noch kondensierte Phase vorhanden, so stellt sich zu jeder Temperatur ein bestimmter Dampfdruck ein, der als Sättigungsdruck bezeichnet wird.

Die thermodynamische Ableitung des Vorgangs ergibt die Gleichung von Clausius-Clapeyron:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2}$$

Aus ihrer Integration folgt:

$$\ln p = - \frac{L}{RT} + C$$

Trägt man also $\ln p$ oder $\lg p$ graphisch gegen $1/T$ auf, so muß bei völliger Reinheit der untersuchten Substanz eine Gerade entstehen. Bei größeren Temperaturintervallen muß, da der Temperaturgang von L bei der Ableitung nicht berücksichtigt wurde, die Kirchhoff'sche Gleichung eingeführt werden. Da die hierbei gewonnene Formel für praktische Zwecke jedoch zu schwierig in der Handhabung ist, wurden für diese Zwecke mehrere vereinfachte, teils empirischer Art, entwickelt. Die meisten Angaben in der Literatur erfolgen in der von E.F. August und R. Roche 1830 vorgeschlagenen, einfachen Form:

$$\log p = A - \frac{B}{T}$$

B entspricht dem Ausdruck $\frac{L}{\ln 10 \cdot R}$ der integrierten Gleichung von Clausius-Clapeyron, A wird durch Einsetzen desselben sowie eines Wertepaares von p und T ermittelt. L läßt sich aus der Formel $L = \log \frac{p_2}{p_1} \cdot 4,573 \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$ gewinnen, indem man aus dem Diagramm je zwei genau die Raumkoordinaten betreffende Meßpunkte einsetzt.

b) Ergebnisse

Die aus sämtlichen Meßpunkten graphisch gemittelten Dampfdruckkurven von $V(C_6H_6)_2$, $Cr(C_6H_6)_2$, $Mo(C_6H_6)_2$ und $W(C_6H_6)_2$

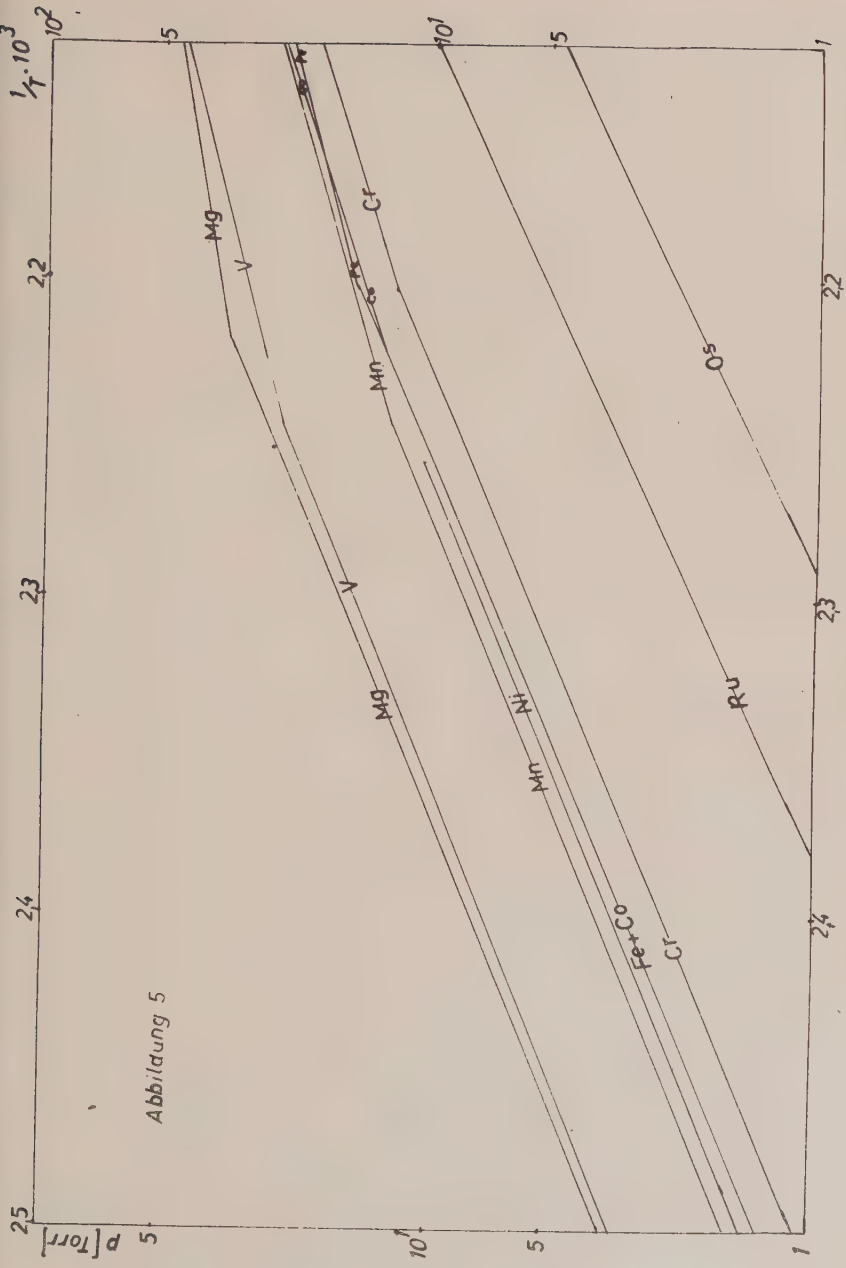


Abbildung 5

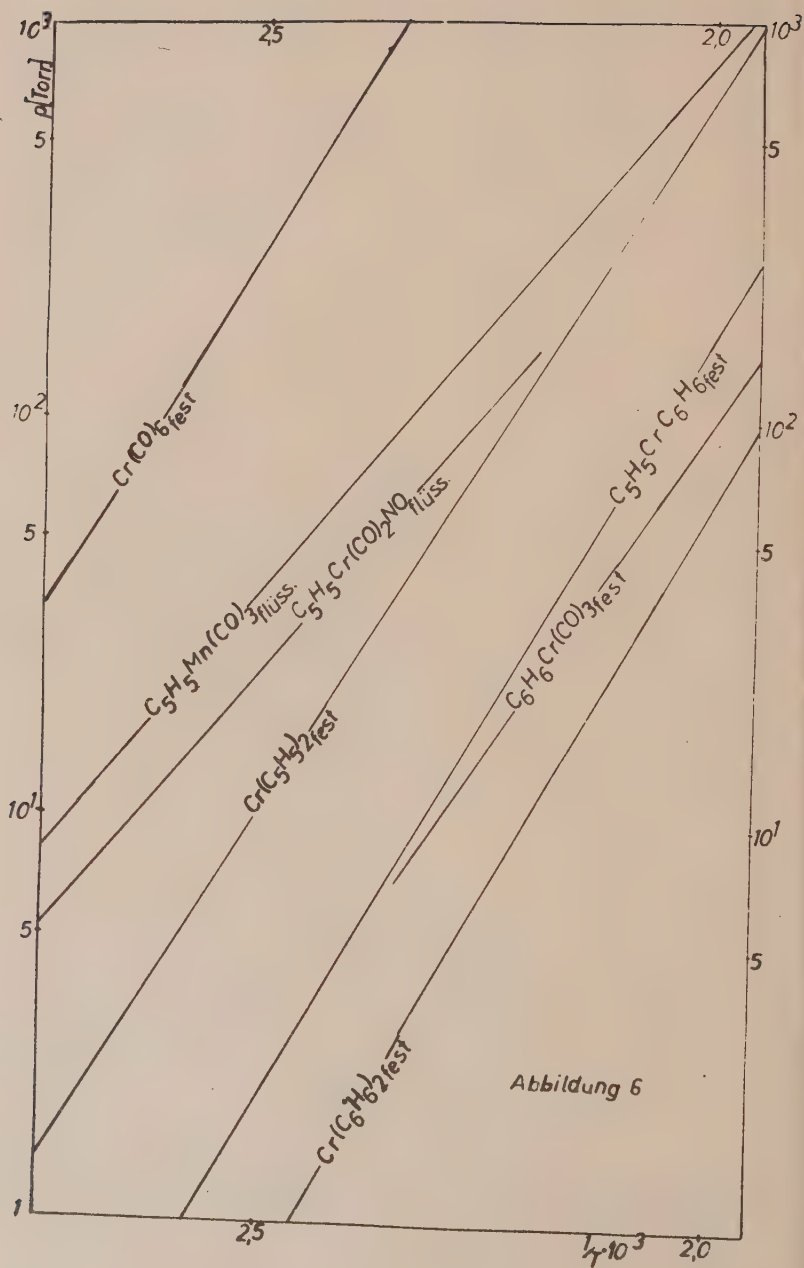


Abbildung 6

sind schon in Abbildung 2 wiedergegeben. Abbildung 5 zeigt die Geraden der Dicyclopentadienyl-metall-komplexe von Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Osmium sowie des Magnesiums. Es folgt in Abbildung 6 eine Zusammenstellung der Dampfdruckkurven der Reihe $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$, $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_6\text{H}_6$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ und $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$. In einem weiteren Diagramm (Abbildung 7) sind die Geraden der Verbindungen $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $[1,1'(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{Be}$, $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{VC}_4\text{H}_6(\text{CO})_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}[2,3(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_4](\text{CO})_2$, TlC_5H_5 , $\text{TlC}_5\text{H}_4\text{CH}_3$, $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$, $[\text{s}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{Cr}$ und $[1,2,4(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{Cr}$ aufgezeichnet. Die Meßwerte der untersuchten Substanzen sind nebst den August'schen Konstanten und den Sublimations-, Verdampfungs- und Schmelzwärmen im experimentellen Teil (Seite 74) zusammengestellt. War es möglich, die betreffende Substanz im festen sowie auch im geschmolzenen Zustand zu untersuchen, so ergab sich als weitere spezifische Größe der Tripelpunkt.

Zur Sicherung der Ergebnisse wurde eine Messung mit Benzoesäure vorangestellt, deren Dampfdrucke gut bekannt sind (61,62).

c) Diskussion

Die Höhe der Dampfdruckniveaus gibt darüber Aufschluß, ob eine Substanz leicht- oder schwerflüchtig ist. Bezüglich dieser Eigenschaften beobachtet man in den meisten Fällen einige allgemeine Regeln. Diese besagen, daß eine Verbindung um so schwerer in den Dampfzustand übergeht, je stärker heteropolar ihr bindungsmäßiger Aufbau ist. Innerhalb homöopolarer Substanzen sinkt die Flüchtigkeit mit wachsender Molekelgröße. Bei gleicher Größe und Struktur ergeben sich Abstufungen des Dampfdruckniveaus durch das Atomgewicht der am Aufbau beteiligten Elemente. Mit dem Schwerer-

werden sollte daher der Dampfdruck abnehmen.

Bei so fast identisch aufgebauten Verbindungen wie den Di-cyclopentadienylen der erwähnten Übergangsmetalle und des Magnesiums müßte daher eigentlich das Gewicht des Zentralatoms den maßgebenden Einfluß ausüben. Dafür würde sprechen, daß in Abbildung 5 das leichte Di-cyclopentadienyl-magnesium trotz seines nur schwach homöopolaren Charakters das höchste Druckniveau besitzt. Diese Tendenz scheint das Folgen des Di-cyclopentadienyl-vanadins zu bestätigen. Die Tatsache, daß Di-cyclopentadienyl-chrom nicht an nächster Stelle erscheint, sondern erst weiter unten, erfordert eine andere Erklärung.

Hier wurde zuerst angenommen, daß eine bisher noch unbeobachtet gebliebene Assoziationsneigung des $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Erscheinung tritt, welche möglicherweise spezifisch in dieser Verbindung vorliegen könnte. Eine experimentelle Überprüfung der Annahme bot sich in einer Dampfdruckbestimmung nach Victor Meyer an. Das bei dieser Messung erhaltene Molekulargewicht der gasförmigen Substanz entsprach jedoch mit 178 recht gut dem theoretischen Wert von 182,2 der monomeren Verbindung.

Eine plausible Erklärung für die beobachtete anomale Lage der Dampfdruckkurve von Di-cyclopentadienyl-chrom läßt sich zur Zeit noch nicht erbringen.

Nachdem sich die Verbindung Di-cyclopentadienyl-mangan wieder gut in das obige Schema einfügt, folgen gedrängt die Verbindungen von Eisen, Kobalt und Nickel. Überraschenderweise erscheint als flüchtigste Substanz zuerst Di-cyclopentadienyl-nickel, dann folgen zusammen die beiden anderen.

Diese Erscheinung ließe sich durch die Annahme einer nach geringeren Dampfdrucken hin stattfindenden Verschiebung im Falle des Ferrocens deuten. In diesem Sinne müßte im Dampfzustand eine teilweise Dimerisierung eingetreten sein,

was sich jedoch aus bisher vorliegenden Untersuchungen (63) ausschließen läßt. Die hier im Gegensatz zur Problemstellung am $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ als Feineffekt zu bezeichnende Erscheinung ließe sich auch mit einer Verlagerung der Geraden von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ nach höheren Dampfdrucken hin interpretieren.

Eine einleuchtende Erklärung, warum es zu einer solchen Verschiebung der Geraden kommt, kann bisher auch in diesem Falle nicht gegeben werden.

Die folgenden Verbindungen Di-cyclopentadienyl-ruthenium und Di-cyclopentadienyl-osmium ordnen sich in ihrer Lage trotz des anders gearteten Molekelaufbaus gut in das angeführte Schema ein.

Die Abbildung 6 zeigt bei den festen Verbindungen $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)$, $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ einen fast parallelen Verlauf der Dampfdruckkurven. Rein qualitativ läßt sich erkennen, daß beim stufenweisen Ersatz der Cyclopentadienylringe durch den Benzolring jeweils ein deutliches Absinken der Flüchtigkeit erfolgt. Ersetzen je drei CO-Gruppen einen aromatischen Ring, so bewirkt dies ein bedeutendes Ansteigen in der Flüchtigkeit. Auch die Beteiligung von NO hat diesen Effekt zur Folge. Das Maximum der Flüchtigkeit ist beim Hexacarbonyl erreicht (64).

In Abbildung 7, welche die Dampfdruckkurven verschiedener gemessener Substanzen enthält, fällt das bedeutend höhere Niveau von Di-pseudocumol-chrom(0) gegenüber Di-mesitylen-chrom(0) auf. Diese Erscheinung läßt sich wohl am besten durch sterisch günstigere Bedingungen zum Wirken intermolekularer Anziehungskräfte beim symmetrischen Produkt erklären.

Ferner zeigt sich an den hierfür untersuchten Beispielen, daß ein- oder zweifache Methylsubstitution des aromati-

schen Fünfringes eine deutliche Erhöhung der Flüchtigkeit des betreffenden Komplexes herbeiführt. Als Begründung für diese Tatsache könnten die ungünstigeren Raumverhältnisse der Methylverbindungen im Kristall genannt werden. Wie die Ergebnisse an Verbindungen mit koordinativ gebundenem Butadien zeigen, lassen sich diese Verhältnisse jedoch nicht generell auf andere Systeme übertragen. Die Methylsubstitution an C_4H_6 führt zu einer deutlichen Herabsetzung des Dampfdruckes, wie sie mit dem Schwererwerden des Moleküls normalerweise auch zu erwarten ist.

Auffallend ist auch das hohe und relativ temperaturunabhängige Tensionsniveau von $U(C_5H_5)_3$.

C. Experimenteller Teil

I. π -Komplexe des Benzols mit Wolfram

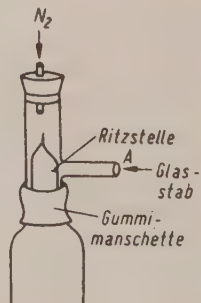
1. Di-benzol-wolfram(0)

a) Verbessertes Verfahren zur Darstellung von $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$

In ein starkwandiges, etwa 100ccm fassendes Bombenrohr aus Jenaer Glas mit seitlichem Ansatzstutzen zum Einleiten von N_2 werden im Gegenstrom des Schutzgases 5,0g (0,018 Mol) chlorfreies MoCl_5 (65), 12,0g (0,088 Mol) wasserfreies AlCl_3 subl. (Fa. Riedel de Haen) und 0,7g (0,026 Mol) Aluminiumpulver (Fa. Merck) eingebracht. Nach gutem Vermischen der Bestandteile werden zuletzt 20ccm absolutes Benzol hinzugefügt. Der Hals des Rohres wird sorgfältig mit einem Wattebausch gesäubert. Man evakuiert anschließend vorsichtig an der Wasserstrahlpumpe und schmilzt das Rohr unter Vakuum ab. Nach gutem Durchschütteln erwärmt man es in waagerechter Lage im eisernen Schutzmantel 15 Stunden lang auf 125° . Darauf läßt man das Rohr zunächst in senkrechter Lage von selbst auf Zimmertemperatur abkühlen und verbringt es dann in einen Dewar mit flüssigem N_2 . Der Rohrhals wird an der in Abbildung 8 angegebenen Stelle angeritzt, anschließend bringt man das gezeigte Dreiwegstück zum N_2 -Schutz auf

Abbildung 8

diesen auf und führt über A die sehr heiße Spitze eines Glasstabes an die Ritzstelle, bis ein Sprung an dieser auftritt. Durch leichtes Klopfen läßt sich dann das Rohr, das bei richtiger Verfahrensweise praktisch keinen Überdruck aufweist, völlig öffnen. Nach Umlegung der N_2 -Zuführung auf den seitlichen Ansatz und Verschließen der oberen Öffnung mit einem Gummistopfen wird der Dewar entfernt.



Die über der dunklen, festen Reaktionsmasse stehende Flüssigkeit wird abdekantiert und verworfen. Ebenso verfährt man nach zweimaligem Durchschütteln mit 20ccm N_2 -gesättigtem Benzol. Die Reaktionsmasse wird anschließend zwei Stunden lang bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

Die Disproportionierungsreaktion zu $Mo(C_6H_6)_2$ wird in einem mit KPG-Rührer, Kernaufsatz und Glasstopfen ausgerüsteten 500 ccm Dreihalskolben so durchgeführt, daß man unter N_2 -Schutz, gutem Rühren und Eis/Kochsalz-Kühlung die feste Masse langsam zu 250ccm einer 30%igen, O_2 -freien KOH zugibt. Diese wird durch dreimaliges halbstündiges Kochen am Rückfluß und Abkühlen unter schwachem N_2 -Druck bereitet.

Das Rühren wird 3 Stunden im Kältebad, anschließend noch 5 Stunden bei Raumtemperatur fortgesetzt. Das gebildete $Mo(C_6H_6)_2$ hat sich während dieser Zeit schaumig an der Oberfläche der Flüssigkeit abgeschieden. Man saugt die untenstehende Flüssigkeit davon ab und digeriert noch 3 mal mit je 100ccm N_2 -gesättigtem H_2O . Dann wird der Niederschlag durch kräftiges Schütteln mit H_2O in Suspension gebracht, unter N_2 -Schutz in ein G_3 -Frittengefäß überführt und dort abgesaugt. Die grüne Masse wird in einer Trockenspistole über P_2O_5 im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,3 g, entsprechend 71% d.Th., bezogen auf $MoCl_5$.

Das Produkt kann durch Auflösen in heißem Benzol, Filtrieren und Abkühlen auf 5° nochmals weiter gereinigt werden.

b) Anwendung der aus 1a) gewonnenen Erfahrungen auf die Darstellung von $W(C_6H_6)_2$

Ein starkwandiges 100ccm Bombenrohr aus Jenaer Glas wurde

in der unter 1a) angegebenen Weise mit 7,0g (0,018 Mol) chlorfreiem WCl_6 (66), 12,0g (0,088 Mol) wasserfreiem AlCl_3 subl. (Fa. Riedel de Haen), 0,9g (0,033 Mol) Al-Pulver (Fa. Merck) sowie unter Kühlen des Rohres mit flüssigem N_2 mit 20ccm absolutem Benzol p.a. gefüllt.

Nach erfolgtem Abschmelzen wurde besonders darauf geachtet, daß die Reaktionsmenge so lange gekühlt blieb, bis sie nach Erkalten der heißen Schmelzstelle gut durchgeschüttelt werden konnte. Das Bombenrohr wurde 20 Stunden lang in einem eisernen Schutzmantel in waagerechter Lage auf 140° erhitzt. Die Öffnung des Rohres, Trocknung der Reaktionsmasse und Hydrolyse, gekoppelt mit Disproportionierung, wurde nach 1a) durchgeführt. Die gebildete

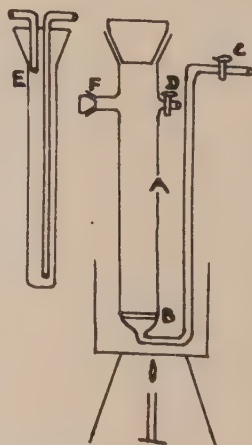
dunkelgefärbte Flüssigkeit wurde unter N_2

in das Gefäß A von etwa 500ccm Inhalt

(Abbildung 9) überführt und nach Aufsetzen eines Schliffstopfens sowie Anlegen eines Wasserstrahlva-

kuums an C über die G3-Glasfritte B vom Durchmesser 5cm filtriert. Die hinterbleibenden, dunkelgefärbten Rückstände trocknete man durch gleichzeitiges Ölpumpen-Evakuieren bei C und D und Erwärmen auf 50° . Hierauf erfolgte unter Stick-

Abbildung 9



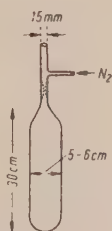
stoffschutz ein Vertauschen des Schliffstopfens gegen den Kühlerfinger E und daran anschließend die HV-Sublimation bei 60° . Nach einer Dauer von 12 Stunden hatten sich einige mg eines gelbgrünen Beschlages am Kühlfinger gebildet. Die sich hierbei unter Wasserkühlung ebenfalls abscheidenden öligen Produkte ließen sich durch kurzzeitiges Erhöhen der Kühltemperatur auf 50° leicht beseitigen. Das gebildete Di-benzol-wolfram(0) konnte im N_2 -Gegenstrom nach vorsichtigem Herausziehen des Kühlfingers bis zur Höhe des Abfüllstutzens F durch diesen entnommen werden. Zu diesem Zwecke erwies sich ein aus Kupfer angefertigter Spatel als besonders geeignet, dessen verbreitertes Ende sich beim Abschaben der Substanz von oben her gut an die Rundung des Kühlfingers anpaßte.

c) Vergrößerter Ansatz für $W(C_6H_5)_2$

Ein starkwandiges, etwa 500 ccm fassendes 2mm-Bombenrohr aus Jenaer Glas mit seitlichem Ansatzstutzen zur N_2 -Einleitung (Abbildung 10) wurde mit leuchtender Flamme gut ausgeheizt und anschließend in noch warmem Zustand dreimal evakuiert und mit gereinigtem N_2 gefüllt.

Abbildung 10

Dann setzte man im N_2 -Gegenstrom 70,0g (0,18 Mol) chlorfreies WCl_6 (66) und 120g (0,88 Mol) wasserfreies $AlCl_3$ subl. (Fa. Riedel de Haen) und unter kurzem Abschalten desselben über einen Trichter schließlich schnell noch 9,0g (0,33 Mol) Al-Pulver (Fa. Merck) zu. Unter vorsichtigem Kühlen des Rohres mit fl. N_2 erfolgte zuletzt noch die Zugabe von 200ccm über Na getrocknetem Benzol p.a.. Alle absolut wasserfreien



Substanzen wurden zuvor unter N_2 aufbewahrt. Im Bereich der punktierten Linie (Abbildung 10) verengte man dann den mit einem Wattebausch sorgfältig gereinigten Rohrhals durch Erhitzen im Sauerstoffgebläse stark. Die Schmelzstelle wurde noch 5 Minuten mit der leuchtenden Flamme erwärmt und der Rohrhals darauf unter Aufrechterhaltung der

Kühlung mit fl. N_2 zuletzt am Ölpumpenvakuum angeschlossen und nach vorsichtigem langsamem Aufheizen an der verengten Stelle abgeschmolzen.

Nach Entfernen der Kühlung schüttelte man im Verlauf der nachfolgenden Erwärmung mit dem Auftreten der ersten flüssigen Benzolanteile das Rohr sofort intensiv in der Längsrichtung. Anderenfalls bildeten sich rasch steinharte Massen, die sich nicht mehr umsetzten. Unter möglichst intensivem Weiterschütteln und Zuhilfenahme von warmem Wasser verflüssigte man schnell die gesamte Mischung, in der dabei nach einigen Minuten unter Erwärmung und vorübergehend rötlicher und silbergrauer Tönung der ursprünglich violetten Benzollösung eine Reaktion einsetzte, die zuletzt zu einer dunkelgrauen Verfärbung führte. Durch gelegentliche Kühlung mit kaltem Wasser blieb die Umsetzung noch eben gut im Gang, so daß sie nach etwa 15 Minuten beendet war.

Nunmehr wurde das Bombenrohr 20 Stunden lang waagrecht in einem eisernen Schutzmantel auf 140° erhitzt. In der ersten Stunde schüttelte man den Inhalt alle 15 Minuten gut in der Längsrichtung durch, später alle 3-4 Stunden, wobei wegen der Gefahr einer Zertrümmerung das Rohr mit einem Tuch umhüllt gehalten wurde. Die Öffnung des nach erfolgter Umsetzung mit einer schwarzen dicken Suspension angefüllten Gefäßes mußte mit Vorsicht nach der unter 1a) angegebenen Vorschrift durchgeführt werden. Die in 2 Stunden gebildete klare, dunkelbraune benzolische Schicht wurde abdekantiert und verworfen. Ebenso verfuhr man nach zweimaligem Durchschütteln mit jeweils 200ccm N_2 -gesättigtem Benzol. Die schwarze Reaktionsmasse wurde dann unter Vorschalten einer geräumigen Kühlfalle 5 Stunden bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Sie ließ sich später ohne weitere Zerkleinerung über den Rohrhals gut ausfüllen. Etwa an der Glaswand haftende Substanz oder größere Partikel wurden mit einem Spatel gelockert.

Die anschließende Hydrolyse und Disproportionierung geschah in der unter 1a) angegebenen Weise in einem 4-Liter-Dreihalskolben mit 2 Liter N_2 -gesättigter 30%iger KOH. Die portionsweise durchzuführende Filtration (siehe unter 1b)) der großen Flüssigkeitsmengen ließ sich durch Aufpressen einer etwa 1cm hohen Schicht Glaswolle auf die Fritte wesentlich beschleunigen.

Das Trocknen der erhaltenen großen Mengen Rückstandes im Vakuum bei 50° dauerte etwa 6 Stunden. Die 30 Stunden lang durchgeführte Sublimation im HV bei 60° ergab den Komplex in einer Ausbeute von etwa 30mg, entsprechend 0,06% d.Th., bezogen auf WCl_6 .

d) Einführung der organischen Phase bei der Aufarbeitung

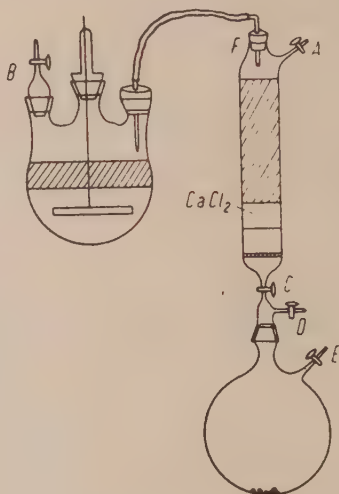
Die nach 1c) bei der alkalischen Disproportionierung des Produktes aus der Bombenrohrreaktion erhaltene dunkelgefärbte, wäßrig/alkalische Suspension wurde im 4-Liter-Dreihalskolben mit 1 Liter N_2 -gesättigtem Benzol versetzt und 30 Minuten lang unter intensivem Rühren durchmischt.

Das Lösungsmittel wurde ebenso wie die bei diesem Versuch zur Hydrolyse verwendete KOH durch 3maliges halbstündiges Kochen am Rückfluß und Abkühlenlassen unter schwachem N_2 -Überdruck von gelöstem Sauerstoff befreit. Die gebildete Emulsion ließ sich durch 2-3maliges Anlegen eines Vakuums bis zum beginnenden Sieden und kreisende Schüttelbewegung trennen. Zuvor mußte jedoch peinlichst auf Dichtigkeit der Apparatur geprüft worden sein. Nunmehr wurde unter N_2 -Schutz der Glasstopfen gegen einen durchbohrten Gummistopfen vertauscht, in dem sich ein dünnes, am unteren Ende zu einer Spitze verlaufendes und an der Außenwand mit Glycerin behandeltes Glasrohr befand. Über diese verschiebbare Sonde konnte nachfolgend die benzolische Schicht durch einen englumigen Gummischlauch abgehebert werden. Das 500ccm fassende Glasfrittengefäß (Abbildung 11) war

vorher mit einer 5cm hohen, an der Fritte fest anliegenden Schicht Filterschleim angefüllt worden, wie sie durch Anrühren von Filtertrockenmasse mit Wasser, Absaugen desselben durch die

Abbildung 11

Fritte unter gleichzeitigem Feststampfen sowie Trocknen mit Aceton und Luftdurchsaugen erhalten wird. Die Fritte war mittels NS24 Schliff an einem 4-Liter-Kolben mit seitlichem Hahnansatz und einigen Siedesteinchen als Inhalt angeschlossen. Nach Einfüllen von wasserfreiem CaCl_2 wurde bei offenem Hahn C und mit einem Gummistopfen verschlossener Öffnung F 20 Minuten lang Wasserstrahlvakuum an Hahn D angelegt und



darauf mit N_2 über A gefüllt. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation wurde im gleichzeitigen N_2 -Strom über A und B die Verbindung zwischen dem Reaktionskolben und der Glasfritte hergestellt. Bei geschlossenem Hahn C konnte durch Abhebern mit dem verschiebbaren Glasröhrchen unter leichtem Saugen bei A und gleichzeitigem N_2 -Ausgleich über B hierauf das Frittengefäß mit der benzolischen Lösung angefüllt werden. Nach 5 Minuten ergab das Öffnen von C und geringes Evakuieren über D ein langsames Durchfiltrieren derselben unter gleichzeitigem Nachfließen der restlichen Menge aus dem Reaktionskolben. Das Ausschütteln der alka-

lischen Flüssigkeit mit 1 Liter N_2 -gesättigtem Benzol wurde noch zweimal in der gleichen Weise wiederholt; die resultierenden, am Schluß nur noch leicht gefärbten Lösungen wurden quantitativ über die Fritte in den 4-Liter-Kolben gesaugt.

Über den Kern desselben wurde unter N_2 -Schutz durch den Hahn E anschließend ein weiter Gummischlauch gezogen, welcher über eine Woulff'sche Flasche mit einer gut wirkenden, noch nicht arbeitenden Wasserstrahlpumpe verbunden war (Abzug); Aufsetzen des Kolbens auf ein siedendes Wasserbad, Schließen von E und darauffolgendes Abpumpen ergaben unter lebhaftem Aufsieden in etwa 20 Minuten eine Einengung des Volumens von 3 l auf etwa 150ccm klarer, rotbrauner Lösung.

Durch mehrmaliges Nachkorrigieren mit Zwischenringen auf die abnehmende Kolbenfüllung konnte eine Einwirkung des heißen Wasserdampfes auf die oberhalb des Flüssigkeitsspiegels abgeschiedenen Festsubstanzen vermieden werden, so daß eine Zersetzung weitgehend unterblieb.

Nach quantitativer Überführung in ein 200ccm Schlenkrohr wurde das Konzentrat vorsichtig weiterhin bis auf etwa 20ccm eingeengt. Beim Abkühlen auf etwa 5° wurde die rotbraune, fluoreszierende Lösung ölig und es schieden sich im Laufe einer Stunde dunkle Produkte aus. Nach Abdekantieren und Verwerfen der überstehenden Flüssigkeitsanteile wurden 50ccm N_2 -gesättigtes Benzol zugesetzt und unter gutem Schütteln 5 Minuten lang auf 50° erwärmt. Der hinterbleibende unlösliche Rückstand wurde durch Filtrieren über eine G3-Fritte abgetrennt und die erhaltene rotbraune Lösung in einem kleinen Schlenkrohr auf etwa 5ccm eingeengt. Durch erneutes Auskristallisierenlassen bei 5° und Wiederholen des gesamten Vorganges ließen sich auf diese Weise schließlich grüne Kristallblättchen von Di-benzol-wolfram(0) erhalten. Die Ausbeute betrug nach dieser Methode etwa

100mg, entsprechend 0,2% d.Th., bezogen auf WCl_6 .

e) Die Tiefkühlung bei der Hydrolyse

Zur Verhinderung der infolge örtlicher Überhitzung während der Hydrolyse etwa auftretenden schädlichen Einflüsse auf die Synthese wurde das nach 1c) hergestellte Produkt aus dem Bombenrohr nunmehr unter gutem Rühren in eine tiefgekühlte Kalilauge eingegeben. Zu diesem Zweck wurden 2 Liter 30%iger, N_2 -gesättigter KOH, der man unmittelbar vorher noch 150g Natriumdithionit zugegeben hatte, im 4-Liter-Dreihalskolben mit Methanol/Trockeneis langsam auf -60° gekühlt. Unter lebhafter Durchmischung des Kolbeninhalts mittels eines KPG-Rührers, welcher kräftige Flügel von 5-6cm Länge trug, gab man den trockenen schwarzen Bombenrohrinhalt in kleinen Portionen von 5g in die Flüssigkeit ein. Dann ließ man die Temperatur im Laufe von 5 Stunden langsam auf -20° ansteigen, wobei gelegentlich der Hahn des Kernaufsatzes geöffnet wurde. Unter N_2 -Druckausgleich kühlte man nach dieser Zeit erneut auf -60° ab, um im Verlauf von weiteren 12 Stunden nochmals langsam auf Raumtemperatur kommen zu lassen; bei dieser wurde zuletzt noch 5 Stunden weitergerührt.

Die weitere Aufarbeitung erfolgte wiederum nach der unter 1d) angegebenen Vorschrift. Am Schluß schieden sich abermals grüne Kristallblättchen in der diesmal jedoch wesentlich gesteigerten Ausbeute von etwa 500mg ab, entsprechend 0,9% d.Th., bezogen auf WCl_6 .

f) Die chromatographische Reinigung

Zur verbesserten Abtrennung des Komplexes von den Nebenprodukten wurden bei einem weiteren Versuch die anfallenden 150ccm klaren rotbraunen Konzentrats (siehe 1d)) sofort anschließend über Al_2O_3 (Fa. Woelm, Aktivitätsstufe III) chromatographiert. Dieses war zuvor als benzolische Suspen-

sion in das N_2 -gefüllte Rohr eingebracht worden. Nach dem Absitzen des Füllkörpers hatte man 300ccm N_2 -ges.

Benzol unter Nachdrücken mit

N_2 bei A und Druckausgleich

über ein Hg-Ventil bei B

(Abbildung 12) durchlaufen

gelassen. Nach Einfüllen

des braunen Konzentrats und

anschließendem Eluieren mit

Benzol bildete sich bei

einer Durchlaufgeschwindigkeit

von etwa einem Tropfen/5sec.

nach einem gelbgrünen, zu

verwerfenden Vorlauf eine

grüne Zone aus, die von einer

praktisch kaum mehr wandern-

den braunen gefolgt wurde.

Die grüne Fraktion wurde für

sich abgenommen und in einem

250ccm Schlenkrohr unter Er-

wärmung auf $60^\circ C$ im N_2 -Strom

bis zur eben beginnenden Kri-

stallabscheidung eingeengt.

Man erhielt beim langsamen

Abkühlen auf etwa 5° dunkelgrüne Blättchen, welche zu-

letzt 3 Stunden im Hochvakuum getrocknet wurden.

Ausbeute: 1,0g $W(C_6H_6)_2$, entsprechend 1,8% d.Th.,
bezogen auf WCl_6 .

Abbildung 12



g) Veränderungen an der Primärreaktion

Diese Versuche wurden teilweise schon in einem frühzeitigen Stadium unternommen, so daß die bei der Aufarbeitung der entstandenen Primärprodukte erhaltenen Substanzmengen nicht immer den Ausbeuten entsprechen, welche aus einer

nunmehr möglichen optimalen Weiterführung der Synthese möglich wären. Trotz dieser Tatsache lassen sich jedoch aus den erhaltenen Ergebnissen wichtige Aussagen darüber machen, ob die betreffenden Veränderungen am System für die Synthese eine Verbesserung bedeuten oder nicht.

- a) 7,0g WCl_6 , 12,0g AlCl_3 , 0,9g Al und 20ccm Mesitylen wurden in einem 50ccm Dreihalskolben unter Stickstoff und Rühren 20 Stunden lang auf 110° erwärmt. Beim Chromatographieren der nach Hydrolyse des Gemisches erhaltenen, eingeeengten benzolischen Lösung entstand eine grüngefärbte, fluoreszierende Lösung. Sie enthielt jedoch keinen Aromaten-metall-komplex.
- b) 7,0g WCl_6 , 12,0g AlCl_3 , 0,9g Al und 20ccm Benzol sowie 2 Tropfen Mesitylen wurden in einem 50ccm Dreihalskolben unter Stickstoff und Rühren 20 Stunden lang am Rückfluß gekocht.

Die organische Phase bei der Aufarbeitung enthielt keinen Komplex.

- c) 11,7g (0,018 Mol) WBr_5 (67), 12,0g (0,045 Mol) frisch subl. AlBr_3 , 0,7g (0,026 Mol) Al und 20ccm Benzol wurden im Stickstoffstrom und zur Vermeidung einer heftigen Wärmeentwicklung unter Eis/Kochsalz-Kühlung und gutem Rühren in einem 50ccm Dreihalskolben eingefüllt. Nach einer Stunde wurde das Gemisch auf Zimmertemperatur gebracht und die Reaktion 10 Stunden lang bei 20° durchgeführt.

Die Aufarbeitung des Gemisches ergab in der benzolischen Phase keinen metallorganischen Komplex.

- d) 7,0g WCl_6 , 0,9g Al, 6,0g AlCl_3 und 6,0g AlBr_3 wurden in einem Bombenrohr auf 160° erhitzt. Nach etwa 5 Minuten erfolgte eine heftige Reaktion unter Feuererscheinung. Es hinterblieben dunkle unschmelzbare Massen. Danach wurden 20ccm Benzol zugegeben und

10 Stunden stehen gelassen.

Bei der Aufarbeitung konnte kein Komplex erhalten werden.

- e) Verschiedene Bombenrohrversuche wurden auch unter Variierung der Reaktionszeit und -temperatur durchgeführt. Die Vorbereitung und Füllung der Einschlußgefäße geschah in der unter 1c) angegebenen Weise. Bei den Ansätzen fanden jeweils 7,0g WCl_6 , 12,0g $AlCl_3$, 0,9g Al, 20ccm Benzol Verwendung.

Reaktionstemperatur	Reaktionszeit	Ausbeute
140°	2 Stunden	0
140°	5 Stunden	Spuren
140°	10 Stunden	Spuren
140°	50 Stunden	0
140°	100 Stunden	0
120°	20 Stunden	sehr geringe Mengen

h) Das optimale Verfahren

Unter Anwendung aller somit gewonnener Erfahrungen für die Synthese des Di-benzol-wolframs(0) läßt sich nunmehr die beste Vorschrift zur Herstellung der Verbindung, wie folgt, geben:

Ein 500ccm fassendes, 2mm starkes Bombenrohr, das aus Jenaer Glas angefertigt ist und am Hals, wie Abbildung 10 zeigt, einen seitlichen Ansatz trägt, wird zur Trocknung und N_2 -Füllung nach den Angaben zu Versuch 1c) vorbehandelt und wie dort mit 70,0g (0,18 Mol) chlorfreiem WCl_6 (66), 120g (0,88 Mol) wasserfreiem $AlCl_3$ subl. (Fa.Riedel de Haen), 9,0g (0,33 Mol) Al-Pulver (Fa.Merck) sowie 200ccm über Na getrocknetem Benzol p.a. gefüllt. In derselben Weise wie dort wird auch nach Abschmelzen und gutem Durchmischen der Reaktanten die Reaktion bei 140° sowie die

Weiterbehandlung des daraus erhaltenen Produktes bis zu dessen Trocknung am HV durchgeführt. Die anschließende Hydrolyse und gleichzeitige Disproportionierung wird in einem 4-Liter-Dreihalskolben unter Tiefkühlung auf -60° nach der unter 1e) beschriebenen Methode durchgeführt. Das in der anfallenden dunklen Flüssigkeit in Suspension enthaltene Di-benzol-wolfram(0) wird durch 3maliges Aufnehmen in je 1 Liter N_2 -ges. Benzol in die organische Phase überführt. Die hierbei zu befolgenden, unter 1d) genau angegebenen Vorschriften müssen ebenso auch während der nachfolgenden Abtrennung von der wässrigen Phase, Filterung, Trocknung und Einengung peinlichst eingehalten werden. Die aus den 3 Litern benzolischer Lösung erhaltenen etwa 150ccm klaren, rotbraunen Konzentrats werden sofort anschließend auf die nach 1f) schon vorher mit Al_2O_3 gefüllte Säule gegeben und wie dort einer chromatographischen Reinigung unterworfen. Nach Einengen der erhaltenen Hauptfraktion und in der angegebenen Weise durchgeführtem Auskristallisieren der Substanz läßt sich Di-benzol-wolfram(0) in grünen blättchenförmigen Kristallen erhalten.

Die Ausbeute von 1,0g, entsprechend 1,8% d.Th., bezogen auf WCl_6 , stellt das Maximum bisher aus der Synthese erhaltener Substanzmengen dar.

$W(C_6H_5)_2$ (340,14)	Ber. W 54,08	C 42,37	H 3,56
	Gef. W 54,20	C 41,35	H 3,77

Mol.-Gew. 345 (kryoskop. in Benzol)

2. Di-benzol-wolfram(I)-Kation

a) Di-benzol-wolfram(I)-jodid $[W(C_6H_5)_2]^+ J^-$

0,5g (0,0015 Mol) $W(C_6H_5)_2$ werden in einem N_2 -gespülten Schlenkrohr in 250ccm N_2 -gesättigtem Benzol gelöst. Zu der klaren grünen Flüssigkeit läßt man unter magnetischer Rühr-

rung über einen aufgesetzten Tropftrichter die Lösung von 177,6mg (0,0007 Mol) Jod in 150ccm N_2 -gesättigtem Benzol innerhalb 1 Stunde langsam zutropfen. Zunächst erhält man eine Trübung, nach einiger Zeit scheidet sich unter Aufhellung der Lösung ein voluminöser Niederschlag ab. Man läßt nach beendeter Jodzugabe noch 15 Minuten stehen und dekantiert dann die überstehende, noch schwach grüne Flüssigkeit im N_2 -Strom vorsichtig ab. Das gelbe Produkt sammelt man unter N_2 -Schutz auf einer G3-Fritte, wäscht es mehrmals mit N_2 -gesättigtem Benzol und trocknet es zuletzt im Hochvakuum bei Raumtemperatur. Zur Umkristallisation löst man die Substanz nochmals bei etwa 60° in möglichst wenig N_2 -gesättigtem absolutem Äthanol direkt auf der Fritte, saugt ab und läßt das Filtrat 2 Stunden unter Eiskühlung stehen. Die ausgeschiedenen langen, orangegelben Nadeln werden im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 520mg, entsprechend 75% d.Th., bezogen auf J.

$[W(C_6H_6)_2]J$	(467,06)	Ber. W	39,38	C	30,86	H	2,59	J	27,17
		Gef. W	40,10	C	30,00	H	2,39	J	27,34

b) Di-benzol-wolfram(I)-hexafluorophosphat $[W(C_6H_6)_2]PF_6$

In einem N_2 -gefüllten 20ccm Schlenkrohr werden etwa 10mg reines $[W(C_6H_6)_2]J$ in 5ccm N_2 -gesättigtem Wasser gelöst. Aus einem aufgesetzten Tropftrichter läßt man unter Druckausgleich ganz langsam eine etwa 0,1%ige wäßrige NH_4PF_6 -Lösung solange zutropfen, bis kein gelber Niederschlag mehr ausfällt. Nach beendeter Umsetzung wird die Flüssigkeit unter Stickstoffschutz durch eine G4-Mikro-Fritte abfiltriert und das zurückbleibende unlösliche Produkt zweimal mit kaltem, N_2 -gesättigtem Wasser gewaschen. Nach Absaugen der Feuchtigkeit trocknet man die Substanz auf der Fritte 5 Stunden lang am HV. Es hinterbleiben einige mg eines kanariengelb gefärbten, luftempfindlichen Pulvers, welches in Alkohol genügend löslich ist, um daraus umkristallisiert zu werden. Der Einfachheit halber wurde die Substanz

nur im IR-Spektrum festgelegt. Die für $[W(C_6H_6)_2]^+$ typischen Banden des $[W(C_6H_6)_2]PF_6$ stimmten exakt mit jenen von $[W(C_6H_6)_2]J$ überein. Dies war erwartungsgemäß auch bei dem durch Fällung in H_2O gelösten Jodids mit Reineckeat dargestellten $[W(C_6H_6)_2][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ der Fall.

c) Die alkalische Disproportionierung von $[W(C_6H_6)_2]J$

In einem N_2 -gespülten 100ccm Schlenkrohr wurden 66mg (0,000141 Mol) $[W(C_6H_6)_2]J$ [$1,413 \cdot 10^{-4}$ g-Atom W] in 20ccm N_2 -gesättigtem H_2O gelöst. Die orangebraune Flüssigkeit wurde mit 30ccm O_2 -freiem Benzol überschichtet. Im N_2 -Gegenstrom fügte man 5ccm einer 30%igen, N_2 -gesättigten KOH zu und schüttelte kräftig durch. Nach einigen Minuten hatte sich der ausgefällte grüne Niederschlag in der benzolischen Phase vollständig gelöst, die wäßrige Schicht war farblos geworden.

Nach sorgfältiger Trennung der beiden Phasen wurde das in der wäßrigen Lösung vorliegende WO_4^{-2} mit $Hg_2(NO_3)_2$ gefällt und nach Glühen bei $800^\circ C$ als WO_3 ausgewogen. Es wurden 5,2mg WO_3 [$0,224 \cdot 10^{-4}$ g-Atom W] erhalten.

Die grüne, das ungeladene $W(C_6H_6)_2$ enthaltende Benzollösung wurde zur Trockne eingedampft und der schwarze Rückstand mit konz. Ammoniak und H_2O_2 in WO_4^{-2} überführt. Durch Fällung mit $Hg_2(NO_3)_2$ und Glühen bei $800^\circ C$ wurden 27,7mg WO_3 [$1,194 \cdot 10^{-4}$ g-Atom W] erhalten. Daraus ergibt sich, daß bei der Disproportionierung von $[W(C_6H_6)_2]J$ 5 Teile $W(C_6H_6)_2$ und 1 Teil WO_4^{-2} entstanden sind.

II. Das System $MeHal_x/AlHal_3/Al/C_6H_5R$

1. Untersuchungen an $MoCl_5/AlCl_3/Al/C_6H_5N(CH_3)_2$ -Darstellung von $Mo(C_6H_5C_6H_9)_2$ aus Dimethylanilin

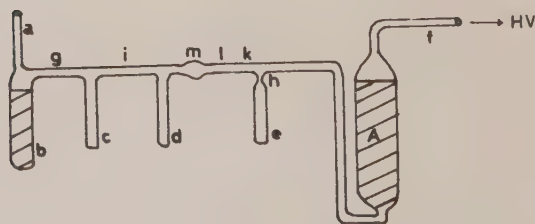
In einem gut getrockneten, stickstoffgespülten 2-Liter-Dreihalskolben, der mit KPG-Rührer und zwei Hahnaufsätzen versehen ist, werden 500ccm aromatenfreies, über Na ge-

trocknetes Testbenzin sowie unter guter Durchmischung im N_2 -Gegenstrom 50,0g (0,18 Mol) chlorfreies $MoCl_5$ (65), 120,0g (0,88 Mol) wasserfreies $AlCl_3$ subl. (Fa. Riedel de Haen), 7,0g (0,26 Mol) Aluminiumpulver (Fa. Merck) und 70ccm (etwa 0,6 Mol) frisch destilliertes Dimethylanilin eingegeben. Nach Aufsetzen eines Rückflußkühlers, dem ein Hg-Rückschlagventil angeschlossen ist, wird in Stickstoffatmosphäre 25 Stunden lang bei 120° gerührt. Nach dieser Zeit haben sich zwei flüssige Phasen ausgebildet, deren obere nach erfolgter Trennung über ein am Ende verengtes Glasrohr direkt in die Wasserstrahlpumpe abgesaugt wird. Nach 3maligem Auswaschen der zurückbleibenden dunklen Phase mit insgesamt 300ccm N_2 -gesättigtem n-Hexan und jeweils nachfolgender Entfernung der entstehenden oberen Schicht wird die Hydrolyse und gleichzeitige Disproportionierung in einem 4-Liter-Dreihalskolben ausgeführt. Zu diesem Zweck wird das flüssige Produkt unter Stickstoffschutz und gutem Rühren ganz langsam in 2,5 Liter einer auf -40° abgekühlten 30%igen, 200,0g Natriumdithionit enthaltenden KOH eingegeben. Wenn nach 5 Stunden die Flüssigkeit Zimmertemperatur angenommen hat, läßt man noch etwa 5 Stunden ausreagieren. Hierauf wird die entstandene, übelriechende, schwarzbraune Mischung eine halbe Stunde lang mit 1 Liter N_2 -gesättigtem n-Hexan intensiv durchgerührt, wobei der entstandene Komplex in die organische Phase überführt wird.

Die Trennung der Schichten macht infolge der Bildung hartnäckiger Emulsionen in den oberen leichteren Partien des Kolbeninhalts Schwierigkeiten. Diese lassen sich am besten durch kurzes Eintauchen in siedendes Wasser beheben, worauf man unmittelbar anschließend die untere wäßrige Phase möglichst weitgehend in einen zweiten 4-Liter-Dreihalskolben absaugt und die zurückbleibende organische Schicht eine Stunde lang unter mehrmals durchgeführten kreisförmigen Schüttelbewegungen stehen läßt. Nach dieser

Zeit kann man unter N_2 -Schutz eine klare, rotbraun gefärbte Lösung in einen 2-Literkolben mit seitlichem N_2 -Ansatz abdekantieren. Der hinterbleibende Rückstand wird mit der wäßrigen Phase im zweiten 4-Literkolben vereinigt und die Extraktion mit n-Hexan sowie die Abtrennung des erhaltenen Auszuges wiederholt. Im 2-Literkolben werden die vereinigten organischen Auszüge eine halbe Stunde lang mit $CaCl_2$ getrocknet und dann im Wasserstrahlvakuum unter gelindem Erwärmen auf 100ccm eingengt. Die dann vorliegende, sehr luftempfindliche rotbraune Flüssigkeit wird nunmehr auf eine peinlichst O_2 -freie Säule von Al_2O_3 (Fa. Woelm, Aktivitätsstufe II) gegeben und mit n-Hexan eluiert. Nach wenig gelbem Vorlauf folgt die breite gelbgrüne Hauptzone, während eine intensiv rotbraun gefärbte Schicht fast nicht wandert. Dieses Reinigungsverfahren wird nochmals wiederholt, wobei sich am Schluß eine tiefgrün gefärbte Lösung einstellt, die nach Einengen am Wasserstrahlvakuum sowie einstündigem HV-Trocknen in der Ausbeute von etwa 10ccm ein dickflüssiges, luftempfindliches Öl ergibt. Zur HV-Destillation desselben wird nun in der gezeigten Weise (Abbildung 13) zwischen Hg-Pumpe und Destillationsanord-

Abbildung 13



nung eine mit körniger Aktivkohle gefüllte Falle A aus Jenaer Glas eingeschmolzen. Zur Erreichung des nötigen Endvakuums muß auf sämtliche Schlißverbindungen verzichtet werden. Nach der unter N_2 erfolgten Einfüllung des Öles bei a wird das Rohr an dieser Stelle abgeschmolzen und das gesamte System unter gleichzeitigem vorsichtigem Ausheizen der Kohlefalle mit einer entleuchteten Bunsenflamme durch Anschließen an die Hg-Pumpe evakuiert. Bei Erreichung eines Vakuums von etwa 10^{-4} Torr erhitzt man A vorsichtig noch 5 Minuten weiter. Nach dem Erkalten kühlt man nunmehr unter gleichzeitigem Abschmelzen an der Stelle f A und e mit flüssigem N_2 . Diese Anordnung bleibt während der gesamten Destillation bestehen. Unter diesen Bedingungen läßt sich ein Vakuum von mindestens 10^{-6} Torr erreichen, und es gelingt, bei 50° etwa 5ccm eines dünnflüssigen, hellen Vorlaufes nach c abzutrennen. Dieser wird anschließend bis nach e übergetrieben. Unter möglichst tiefem Eintauchen von b in das Heizbad gehen schließlich beim Erwärmen auf 160° etwa 2-3ccm einer grünen, hochviskosen Flüssigkeit nach c über. Nun wird bei g abgeschmolzen und aus c durch Erwärmen auf 130° ein gelbgrüner Vorlauf erhalten, der nach e übergetrieben wird. Nach Abschmelzen der Stelle h destilliert schließlich bei 160° etwa 1 ccm eines tiefgrünen, hochviskosen Öles nach d über, worauf auch die Stellen i und k abgeschmolzen werden. Die großen Verluste während der Destillation lassen sich durch die bei der angewendeten Temperatur erfolgende Zersetzung erklären. Dies zeigen die in b und c hinterbleibenden verhältnismäßig großen Mengen dunkler Rückstände. Durch Anritzen der Stelle l und Anbringen eines Vakuumschlauches, dessen lichte Weite ein wenig geringer ist als der Durchmesser des gezeigten Wulstes m läßt sich das erhaltene Röhrchen beim Brechen von außen her unter Vakuum öffnen und daraufhin mit N_2 füllen.

Ausbeute etwa 1g, entsprechend 1,34% d.Th., bezogen auf MoCl_5 .

$\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_9)_2$ (412,41)	Ber. Mo	23,26	C	69,89	H	6,84
	Gef.	23,39		69,08		7,37

2. Versuche mit Halogenbenzolen

Die nachfolgend beschriebenen Versuche zur Darstellung halogenhaltiger Aromaten-metall-komplexe wurden unter peinlichster N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Alle eingesetzten Chemikalien waren absolut trocken und vorher unter Stickstoff aufbewahrt.

1) In ein 100ccm Bombenrohr wurden 5,0g (0,018 Mol) chlorfreies MoCl_5 , 12,0g (0,088 Mol) wasserfreies AlCl_3 (Fa. Riedel de Haen), 0,7g (0,026 Mol) Aluminiumpulver (Fa. Merck) und 20ccm trockenes Chlorbenzol (Fa. Merck) eingefüllt und nach Abschmelzen des Bombenrohrs sowie gutem Durchschütteln der Reaktanten in einem eisernen Schutzmantel auf 120° erhitzt. Nach etwa 2 Stunden erfolgte Zertrümmerung des Einschlußgefäßes.

2) Dieselben Substanzmengen wie vorher wurden in ein 50ccm Kölbchen mit seitlichem N_2 -Hahnansatz eingefüllt und nach Aufsetzen eines Rückflußkühlers, dem ein Hg-Rückschlagventil angeschlossen war, 20 Stunden lang auf 120° erwärmt. Während dieser Zeit erfolgte mittels eines Magnetrührers eine gründliche Durchmischung der Flüssigkeit. Danach wurde unter Zwischenschaltung einer gekühlten Falle bei 100° im HV getrocknet und das erhaltene Pulver durch portionenweises Einbringen in 250ccm einer eis/kochsalz-gekühlten 30%igen KOH, welche noch kurz vorher mit 25,0g Natriumdithionit versetzt worden waren, hydrolysiert. Aufnahmen des gebildeten Komplexes in n-Hexan, Einengen und Chromatographieren des erhaltenen

rotbraunen Konzentrats über Al_2O_3 (Fa. Woelm, Aktivitätsstufe II) ergaben neben wenig rein organischem Vorlauf und einer fast nicht wandernden, ebenfalls organischen Zone eine grüne Mittelfraktion, aus der sich durch Einengen und Abkühlen grüne Kristallblättchen von $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ abtrennen ließen.

Ausbeute: etwa 20mg, entsprechend 0,43% d.Th., bezogen auf MoCl_5 .

3) In einem 100ccm Bombenrohr wurden 5,0g MoCl_5 , 12,0g wasserfreies AlCl_3 , 0,7g Aluminiumpulver sowie 20ccm Fluorbenzol eingefüllt. Nach Abschmelzen des Einschlußrohres und gutem Durchschütteln der Reaktanten erwärmte man im eisernen Schutzmantel auf 120° . Nach 20 Stunden wurde der Bombenrohrinhalt durch Anlegen eines Wasserstrahlvakuum bei 70° getrocknet und das erhaltene Pulver nach 2) weiterbehandelt. Beim Chromatographieren trat neben Vor- und Nachlauf eine intensiv grüne, fluoreszierende Hauptfraktion auf. Es konnte jedoch keinerlei metallorganischer Komplex gefunden werden.

4) Im 50ccm Kölbchen mit N_2 -Hahnansatz und Rückflußkühler wurden 5,0g MoCl_5 , 12,0g wasserfreies AlCl_3 , 0,7g Aluminiumpulver, 10ccm trockenes Brombenzol (Fa. Merck) sowie 10ccm wasserfreies n-Octan ($K_p 126^\circ$) unter Durchmischen mit einem magnetischen Rührer am Rückfluß erhitzt. Nach 20 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen und das erhaltene Produkt nach 2) weiterverarbeitet. Zum Schluß ergab sich wiederum wie dort nur reines Di-benzol-molybdän.

Ausbeute: 50mg, entsprechend 1,08% d.Th., bezogen auf MoCl_5 .

5) In einem 50ccm Kölbchen mit seitlichem N_2 -Ansatz wurden 11,1g (0,031 Mol) bromfreies MoBr_3 (68), 23,5g (0,09 Mol) frisch sublimiertes wasserfreies AlBr_3 , 0,7g

(0,026 Mol) Aluminiumpulver, 20ccm trockenes Brombenzol sowie 1 Tropfen über Natrium aufbewahrtes Mesitylen unter Rühren 12 Stunden lang auf 70° erwärmt. Danach wurde das entstandene Gemisch bei derselben Temperatur am HV getrocknet und nach 2) weiterverarbeitet. In keiner der erhaltenen Fraktionen ließ sich jedoch ein metallaromatischer Komplex nachweisen.

6) In ein 50ccm Kölbchen mit seitlichem Hahnansatz wurden 4,5g (0,0155 Mol) CrBr_3 , wie es durch Überleiten von N_2 -verdünntem Bromdampf über metallisches Chrom bei $800\text{--}900^{\circ}$ erhalten wird, 11,5g (0,043 Mol) frisch sublimiertes wasserfreies AlBr_3 , 0,35g (0,013 Mol) Aluminiumpulver, 20ccm trockenes Brombenzol und 1 Tropfen absolutes Mesitylen eingefüllt. Mit Hilfe eines Magnetrührers wurde der Inhalt 12 Stunden lang bei 70° durchmischt. Danach trocknete man das Produkt bei derselben Temperatur am HV. Das erhaltene Pulver wurde anschließend unter intensivem Rühren zur Hydrolyse in einen 500ccm Dreihalskolben, gefüllt mit 20,0g KOH, 125 ccm H_2O , 50ccm Methanol, 15,0g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und 200ccm n-Hexan, gebracht. Nach zweistündigem Rühren wurde das n-Hexan abgetrennt und eingeeengt. Beim Chromatographieren über Al_2O_3 ließen sich jedoch keine Fraktionen mit metallorganischen Komplexen erhalten.

7) 3,72g (0,018 Mol) $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ wurden in einem kleinen Schlenkrohr mit 20ccm N_2 -gesättigtem Chlorbenzol und 12,0g (0,088 Mol) wasserfreiem AlCl_3 vermischt. Mit einem vorne plattgedrückten Glasstab wurden die Substanzen fein zerrieben. Nach vierstündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur setzte man einen mit 80° heißem Wasser gespeisten Rückflußkühler auf und erhitze die Flüssigkeit 4 Stunden lang auf 90° . Schließlich wurde das Gemisch im Vakuum getrocknet und nach 6) hydrolysiert und reduziert. Man erhielt zum Schluß etwa 1g reines Di-benzol-chrom(0). Sonst entstand kein weiterer Metall-aromaten-komplex.

8) Unter Verwendung eines 100ccm Bombenrohres wurden 3,72g $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, 20ccm N_2 -gesättigtes Chlorbenzol und 12,0g wasserfreies AlCl_3 im eisernen Schutzmantel 3 Stunden lang auf 240° erhitzt. Als Ergebnis nach Hydrolyse und Reduktion wurden etwa 300mg reines $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ erhalten. Auch hierbei entstanden keine anderen Komplexe.

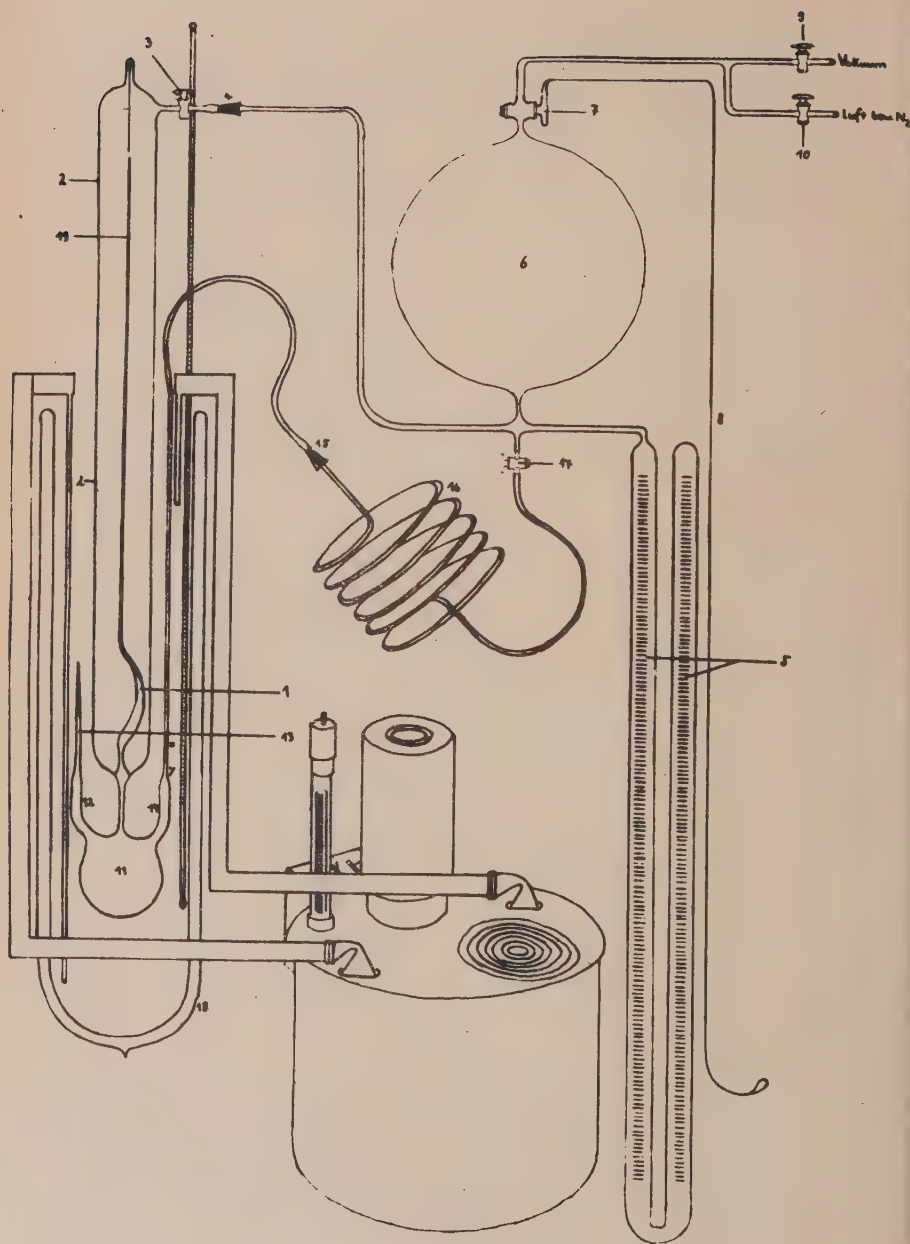
III. Dampfdruckmessungen

1. Die Apparatur

Das Glasmembranmanometer nach Scheffer und Treub (69)
(Abbildung 14)

Bei der Suche nach einer geeigneten Methode zur Messung der Dampfdrucke der festen, gut sublimierenden Substanzen waren folgende Anforderungen zu erfüllen: Es mußte möglich sein, mit der Apparatur Drucke im Bereiche zwischen 1 und 760 Torr aufzunehmen. Somit kann nicht einfach der Druck der Substanz gegen ein Quecksilbermanometer abgelesen werden, wie es bei der direkten Methode geschieht. Diese liefert nur bei Drucken bis zu 50mm Hg genaue Werte (70). Zudem besteht bei ihr die Möglichkeit von Folgereaktionen der Substanzen mit dem Quecksilber. Die sogenannte dynamische Methode (71) bestimmt anstelle des Druckes bei einer gegebenen Temperatur umgekehrt bei einem primär gegebenen Druck die Temperatur, bei der die Substanz siedet. Wegen der möglicherweise auftretenden thermischen Zersetzung der zu untersuchenden Substanzen ist sie ebenfalls nicht zweckmäßig. Ferner sollte es möglich sein, eine rasche Bestimmung von Meßwerten mit genügender Genauigkeit durchzuführen. Dies ist z.B. nicht der Fall bei der sogen. Überführungsmethode ("Gassättigungsmethode") (72). Bei dieser findet ein mengenmäßiges Erfassen der von einem strömenden Trägergas mitgenommenen Substanzmengen bei den verschiedenen Temperaturen statt. Hierbei

Abbildung 14



können auch Drucke unter 1 Torr gemessen werden. Das wichtigste Anliegen war jedoch, eine Möglichkeit zu finden, bei welcher nicht wie beim Isotheniskop (73) eine Berührung der Substanz mit dem Quecksilber zu Ungenauigkeiten der Messungen führte. Dies legte die Verwendung des Glasmembran- oder Federmanometers als Differentialmanometer nahe. Bei diesem ist auch das Problem der Druckablesung in idealer Weise lösbar, indem zwar Substanz und Manometer sich zusammen im Dewargefäß befinden und somit auf gleicher Temperatur gehalten werden,⁺⁾ der Druck jedoch mittels des Zeigers außerhalb der Heizflüssigkeit registriert wird. Die Membran wird hergestellt, indem man ein etwa 5mm weites Glasrohr an einem Ende zu einer langen Spitze auszieht, dann nahe diesem Ende unter gleichzeitigem Ziehen zu einem dünnwandigen Ellipsoid aufbläst und dieses durch vorsichtiges, einseitiges Erhitzen zu einem Hohlkörper mit sichelförmiger Seitenansicht zusammenfallen läßt. Aufbau und Wirkungsweise der gesamten Meßapparatur sind aus Abbildung 14 zu ersehen, auf die sich auch die nachfolgende Beschreibung bezieht. Die Membran (1) wird in ein Mantelgefäß (2) eingeschmolzen, das durch den Hahn (3) und den Schliff (4) mit dem zur Messung dienenden Quecksilbermanometer (5) in Verbindung steht und über ein Puffervolumen (6), ferner einen Vakuumhahn mit Schlitzbohrung (7), dem zur Feinregulierung ein langer Arm (8) angeschmolzen ist und den Hähnen (9) und (10) mit der Außenluft oder mit einer Vakuumpumpe verbunden werden kann. Das Quecksilbermanometer mit mm-Skala ist zur Ausschaltung von Kapillardepressionen mit einer lichten

⁺⁾ Nach Untersuchungen von M. Knudsen (Ann. Phys. 31, 205 (1910), 33, 1435 (1910)) bedingt ein Temperaturunterschied zwischen Substanz und Manometer immer einen Druckunterschied, der umso größer ist, je enger das Verbindungsrohr, je stärker das Temperaturgefälle und je kleiner der Druck ist.

Weite von 15mm sehr geräumig gehalten. An das Kölbchen (11) von etwa 20ccm Inhalt ist auf der einen Seite ein Einfüllstutzen (12) von etwa 6mm lichter Weite angesetzt, Auf der anderen Seite führt der sich verengende Ansatz (14) über den Schliff (15) zur Glasspirale (16), welche durch den Hahn (17) mit (2), (5) und (6) in Verbindung steht. Die Untersuchungssubstanzen, welche vor der Messung durch mehrmaliges Umsublimieren peinlichst gereinigt wurden, werden mit einem Trichter durch den Einfüllansatz (12) in das Kölbchen gebracht. Je nach den zu erwartenden Sättigungsdrucken sind Mengen von 0,2-1g nötig. Bei den meist luftempfindlichen Substanzen geschieht dies nach Füllen der gesamten Apparatur mit Stickstoff im Stickstoffgegenstrom. Das Gerät wird nun bis zu der Höhe, die mit Substanz angefüllt ist, mit flüssiger Luft gekühlt und (12) abgeschmolzen. Bei allen Arbeiten darf die Membran nur einem Druck von etwa 10mm Hg ausgesetzt werden. Deshalb müssen Innen- und Außenraum der Glasmembran immer, dies gilt auch für die umfangreichen glasbläserischen Arbeiten am Schlusse jeder Messung, mit dem jeweils gleichen Druck belastet sein. Es wird nunmehr bis zum Klebevakuu evakuiert. Dies muß sehr sorgfältig geschehen, da ein Vakuum von etwa 10^{-1} Torr bei einer Temperaturerhöhung um 100° im Testversuch ohne Substanz allein durch die thermische Ausdehnung des Restgases bereits einen Druck von etwa 40 Torr ergab. Man muß daher bis zu einem Vakuum von etwa 10^{-4} Torr gehen; ein Leerversuch zeigte, daß dann auch bei Temperaturerhöhung um rund 400° praktisch noch keine Veränderung der Zeigerstellung eintrat. Diese Tatsache erforderte die Umgehung von Gummischläuchen zur Verbindung der verschiedenen Teile. Andererseits war ein starkes Zusammenschmelzen der einzelnen Glasteile für das ja nach jeder Messung aus der Gesamtanlage zu entnehmende Membranmanometer zu gefährlich, da ein Bruch unter Vakuum unweigerlich das Zerspringen der Membran zur Folge gehabt

hätte. So wurde die Spirale (16) eingebaut, welche die nötige gute Beweglichkeit gewährleistete. Nach vorsichtigem Abschmelzen an der Stelle (x) und Schließen des Hahnes (17) wird das gebogene Rohrstück vom Schliff (15) abgenommen und der am besten durchsichtig zu wählende Dewar (18) in der gezeigten Weise auf eine solche Höhe eingestellt, daß der etwa 25cm lange Zeiger (19) noch ungehindert zu beobachten ist. Die Temperierung geschieht durch einen Thermostaten mit Umlaufpumpe. Es fand der bis 300° brauchbare Ultra-Thermostat NBS 300 der Firma Gebrüder Haake, Berlin, Verwendung. Als Badflüssigkeit diente das BV-Wintermotorenöl SAE 20.

Durch vorsichtiges Einlassen von Luft über (7) und (4) in das Mantelgefäß wird die bei allmählicher Erwärmung der Substanz eintretende Abweichung des Zeigers von der Nullstellung nun laufend korrigiert, so daß nach Erreichen einer gewünschten Temperatur der am Meßmanometer sich einstellende Kompensationsdruck bei der Nullstellung des Zeigers gleich dem Dampfdruck der Substanz ist. Es empfiehlt sich, besonders bei höheren Temperaturen, die Meßtemperatur vor der Ablesung des Druckes 10 Minuten lang konstant zu halten, damit die Herstellung des Dampfdruckgleichgewichtes gewährleistet ist. Eine Veränderung der Substanz läßt sich im durchsichtigen Dewar durch rasches zeitweiliges Ablassen des Öles erkennen.

Will man mit der Temperatur bei den Messungen wieder zurückgehen, so muß man gleichzeitig das Mantelgefäß evakuieren. Wenn keine Zersetzung unter Bildung gasförmiger Produkte eingetreten ist, steht der Zeiger bei Erreichen der Ausgangstemperatur wieder in Nullstellung.

Zur Öffnung des Gerätes wird die Stelle (y) sehr vorsichtig mit einem guten Glasmesser angeritzt und (14) durch einen Vakuumschlauch mit (15) verbunden. Das angeritzte, dünne Rohrstück darf in diesem Schlauch nicht anliegen.

Bei geöffnetem Hahn (17) wird nun die Ritzstelle im Schlauch unter Vakuum vorsichtig gebrochen. Sodann erfolgt das Entspannen des gesamten Gerätes. Dieses Verfahren hat sich als gut brauchbar erwiesen.

Ein Problem besonders schwieriger experimenteller Art bot die Messung der Dampfdrucke von $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$. Während nämlich das verhältnismäßig schlecht flüchtige Di-benzol-chrom(0) zufolge seiner hohen thermischen Stabilität auf solche Temperaturen gebracht werden kann, bei denen sich zur Messung hinreichende Werte von p ergeben, darf Di-benzol-molybdän(0) im Hochvakuum nur bis etwa 100° erhitzt werden. Für das im HV thermisch noch empfindlichere Di-benzol-wolfram(0) stellt schon eine Temperatur von 60° die oberste Grenze dar. Unter diesen Bedingungen würde sich am wesentlich flüchtigeren Di-benzol-chrom(0) nur noch ein Dampfdruck von 1/100 Torr einstellen. Trotzdem war es wegen der großen Vorteile der Methode wünschenswert, weiterhin mit dem Glasmembranmanometer zu arbeiten, wobei es durch Steigerung der Empfindlichkeit des Gerätes möglich schien, die zu erwartenden geringen Druckdifferenzen dennoch exakt zu erfassen. Da in diesem Falle ein Ablesen am Hg-Manometer nicht mehr möglich ist, müssen die erhaltenen Dampftensionen direkt über den Zeigerausschlag der Glasmembran verfolgt werden. Die bei einem gut arbeitenden Normalinstrument vollauf genügende Empfindlichkeit von 1-2mm/Torr ließ sich zunächst durch Anfertigung einer besonders dünnen und größeren Feder steigern. Hierzu wurde ein 5mm weites Rohr aus Duranglas zu einem Ellipsoid mit so dünner Wandstärke aufgeblasen, daß der erhaltene Hohlkörper an verschiedenen Stellen von selbst elastisch in sich zusammenfiel. Die Herstellung eines Gebildes mit sichelförmiger Seitenansicht erfolgte wiederum durch vorsichtiges einseitiges Erhitzen. Die beim Einfallen der Fläche eintretende Verdickung der

Glaswand ergab eine gewisse Stabilisierung des jedoch auch dann immer noch äußerst zerbrechlichen Instrumentes. Durch nachfolgendes Tempern bei 550° liessen sich die erheblichen Spannungen im Glaskörper weitgehend beseitigen. Gleichwohl war das Gerät vor jeglicher mechanischer Beanspruchung peinlichst zu schützen, so daß der zur weiteren Steigerung der Empfindlichkeit auf 1m verlängerte Zeiger bei möglichst großer Richtungsstabilität sehr leicht sein mußte. Diese beiden Forderungen liessen sich durch Anwendung einer Hohlkörperkonstruktion in der Weise erfüllen, daß etwa gleich lange Stücke sehr dünn ausgezogener Glasrohre vom Durchmesser etwa 2,1 und 1/2mm stufenweise aneinander geschmolzen wurden. Am oberen Ende war der Zeiger zu einer sehr feinen Spitze ausgezogen. Ein als Mantelgefäß dienendes weites Rohr aus Duranglas wurde vor dem Einschmelzen der Glasmembran zum optisch einwandfreien Ablesen der Ausschläge am oberen Ende beiderseitig zu planparallelen Flächen zusammengedrückt. Ein enger, freigelassener Spalt ermöglichte das ungehinderte Zeigerspiel. Auf der vorderen so entstandenen geraden Fläche fand eine mm-Skala nebst Vorrichtung zum parallaxenfreien Ablesen Platz. Nach Fertigstellung des Instrumentes ergab die überschlägige Prüfung einen Zeigerausschlag von 30mm/Torr. Hierbei zeigte sich schon eine recht weitgehende Deformierung der Membran. Da die Empfindlichkeit des Gerätes nach geringeren Druckunterschieden hin noch ansteigt, ergab sich somit ein für unseren Zweck durchaus zufriedenstellendes Ergebnis. Um die Störung der im Vakuum von 10^{-4} Torr enthaltenen Restgase auszuschließen, gelangten in der im übrigen völlig nach Abbildung 14 angeordneten Gesamtapparatur nur Schiff'sche Hähne zur Verwendung. Obendrein wurde zwischen 7 und 9 eine geräumige Falle mit Aktivkohlefüllung eingeschaltet. Diese wurde nach Erreichung von Klebevakuum vorsichtig mit nichtleuchtender Bunsenflamme ausgeheizt und nach dem erfolgten Ab-

kühlen unter Schließen von 9 mit flüssiger Luft gekühlt. Durch diese Maßnahme ließ sich das erreichbare Vakuum im Laufe etwa 1 Stunde von 10^{-4} auf wesentlich geringere Werte steigern. Zu seiner Aufrechterhaltung während der gesamten Versuchsdauer wurde auch nach erfolgtem Abschmelzen bei x der Hahn 7 offengelassen.

Die Anfertigung einer Eichkurve für die Apparatur erfolgt durch Vermessen des in seinem thermodynamischen Verhalten genau bekannten Quecksilbers und Auftragen der erhaltenen Zeigerausschläge gegen die entsprechenden, aus Tabellen entnommenen Drucke (73).

2. Dampfdrucke

Benzoessäure

=====

(Literatur (61,62))

(Eigene Messungen)

$t^{\circ}\text{C}$	$1/T \cdot 10^7$	p Torr	$t^{\circ}\text{C}$	$1/T \cdot 10^7$	p Torr
122,0	24304	5,75	147,3	23771	20,6
130,0	24802	8,63	151,6	23540	25,0
140,0	24201	14,0	160,4	23063	35,6
150,0	23630	22,3	164,7	22836	42,3
160,0	23085	34,7	181,5	21992	82,0
170,0	22563	52,9	206,5	20846	202,1
180,0	22065	79,2	217,3	20387	291,0
187,6	21701	110,8	223,4	20137	334,2
199,7	21145	166,8	232,1	19790	386,7
216,2	20433	286,7	238,5	19542	435,0
233,0	19755	478,8	245,6	19275	490,0
247,0	19224	718,1			

Die zur Kontrolle der Apparatur durchgeführten Messungen ergaben beim graphischen Auftragen der Meß- und Literaturwerte gleichen Verlauf der Geraden.

Di-cyclopentadienyl-magnesium

=====

Messung I

Messung II

t°C	1/T.10 ⁷	p Torr	t°C	1/T.10 ⁷	p Torr
115,1	25753	18,2	109,9	26103	14,0
120,9	25374	25,0	141,1	25820	17,9
135,8	24450	53,0	130,0	24802	40,4
154,7	23370	126,3	148,0	23742	92,4
161,0	23031	158,8	165,0	22820	197,8
169,0	22615	229,2	173,3	22396	275,1
172,4	22441	258,5	176,6	22233	317,4
177,7	22178	322,4	181,5	21993	349,8
183,2	21910	360,0	186,0	21777	380,1
189,0	21635	400,6	200,6	21105	469,7
194,4	21386	428,5	209,3	20725	523,3
202,6	21017	481,5	213,4	20551	577,6

Konstanten der festen Phase: A = 10,2412 B = 3483,9

Sublimationswärme: L = 15,93 kcal/Mol

Konstanten der flüssigen Phase: A = 5,7132 B = 1442,0

Verdampfungswärme: L_{verd.} = 6,59 kcal/Mol

Schmelzwärme: L_{subl.} - L_{verd.} = 9,34 kcal/Mol

Der Tripelpunkt ergibt sich aus dem Diagramm zu:

t = 179°C p = 330 Torr (FP_{Literatur} = 176-178°C)

Di-cyclopentadienyl-vanadin

=====

Messung I

t°C 1/T.10⁷ p Torr

121,3	25358	24,4
129,5	24832	36,1
131,2	24728	39,6
134,1	24552	46,0
141,4	24120	64,4
148,1	23736	86,4
149,9	23635	95,8
154,2	23297	112,1
158,8	23202	130,2
162,3	22964	159,7
166,8	22727	190,1
172,2	22452	238,3
174,0	22362	246,1
177,8	22173	276,3
180,7	22032	292,1
183,3	21906	310,9
186,1	21772	330,1
189,4	21617	359,7
195,3	21345	414,0
199,9	21137	456,0
204,1	20951	496,0

Messung II

t°C 1/T.10⁷ p Torr

100,4	26766	8,2
116,8	25641	20,1
147,4	23776	83,2
174,3	22346	265,9
192,0	21496	380,0
200,9	21092	464,4
209,4	20721	552,1

Konstanten der festen Phase: A = 10,0989 B = 3436,4

Sublimationswärme: L_{subl.} = 15,71 kcal/Mol

Konstanten der flüssigen Phase: A = 7,0013 B = 2057,0

Verdampfungswärme: L_{verd.} = 9,41 kcal/Mol

Schmelzwärme: L_{subl.} - L_{verd.} = 6,3 kcal/Mol

Der Tripelpunkt ergibt sich aus dem Diagramm zu:

$$t = 174^{\circ}\text{C} \quad p = 248 \text{ Torr (FP}_{\text{Literatur}} = 167\text{-}168^{\circ}\text{C})$$

Di-cyclopentadienyl-chrom

=====

Messung I

Messung II

Messung III

t°C	1/T.10 ⁷	p Torr	t°C	1/T.10 ⁷	p Torr	t°C	1/T.10 ⁷	p Torr
126,9	25004	11,0	126,8	25000	10,7	122,1	25307	8,7
136,7	24396	18,0	132,6	24643	14,7	144,1	23963	26,0
144,5	23941	25,8	149,2	23675	33,0	163,6	22893	60,1
156,4	23278	44,2	159,8	27095	52,5	173,4	22391	90,7
163,7	22888	62,1	163,3	22910	57,1	187,7	21696	150,1
171,8	22472	83,4	172,4	22442	88,2	199,9	21148	208,4
176,9	22217	104,1	179,5	22080	119,4	212,3	20597	289,4
183,9	21877	135,4	192,0	21496	167,2	220,3	20265	321,4
192,2	21487	172,6				227,4	19975	330,2
198,9	21184	204,1				236,6	19615	345,7
204,1	20951	234,6						

Konstanten der festen Phase: A = 9,8622 B = 3530,4

Sublimationswärme: L = 16,15 kcal/Mol

Konstanten der flüssigen Phase: A = 7,6985 B = 2557,8

Verdampfungswärme: L_{verd.} = 11,70 kcal/Mol

Schmelzwärme: L_{subl.} - L_{verd.} = 4,45 kcal/Mol

Der Tripelpunkt ergibt sich aus dem Diagramm zu:

t = 181°C p = 122 Torr (FP_{Literatur} = 173°C)

Di-cyclopentadienyl-mangan
=====

Messung I

t°C 1/T.10⁷ p Torr

121,1	25361	12,3
133,7	24676	21,2
151,6	23540	51,5
166,0	22770	97,1
174,0	22360	127,9
179,7	22080	152,6
190,7	21556	207,6
197,4	21250	248,5
206,1	20863	302,6

Messung II

t°C 1/T.10⁷ p Torr

117,1	25621	9,8
125,8	25063	15,2
139,7	24220	30,3
179,9	22070	154,7
187,4	21711	190,2
196,7	21281	237,4
205,9	20873	299,8
219,2	20308	410,2
226,7	20005	496,3

Konstanten der festen Phase: A = 9,9383 B = 3493,1

Sublimationswärme: L_{subl.} = 15,97 kcal/Mol

Konstanten der flüssigen Phase: A = 7,5056 B = 2409,5

Verdampfungswärme: L_{verd.} = 11,02 kcal/Mol

Schmelzwärme: L_{subl.} - L_{verd.} = 4,95 kcal/Mol

Der Tripelpunkt ergibt sich aus dem Diagramm zu:

$$t = 171^{\circ}\text{C} \quad p = 122 \text{ Torr} \quad (\text{FP}_{\text{Literatur}} = 172-173^{\circ}\text{C})$$

Di-cyclopentadienyl-eisen

=====

Messung I

t°C	1/T.10 ⁷	p Torr	t°C	1/T.10 ⁷	p Torr	t°C	1/T.10 ⁷	p Torr
123,0	25240	10,8	120,6	25393	9,7	153,5	23425	49,1
135,9	24444	20,8	131,9	24685	17,1	176,1	22254	125,3
147,3	23781	36,0	155,9	23304	53,6	199,2	21169	250,0
162,2	22967	70,6	170,2	22552	99,8	210,6	20671	298,2
174,3	22346	118,1	175,2	23301	120,3	222,1	20190	307,8
185,7	21791	172,4	181,6	21988	157,2	235,6	19655	319,6
195,8	21324	226,4	190,5	21565	198,2			
205,4	20894	284,4	198,8	21187	246,8			
			210,9	20657	329,7			

Die in Klammern angeführten Werte stellen die von Kaplan, Kester und Katz (63) gefundenen Ergebnisse dar.

Konstanten der festen Phase: $A = 10,0335$ (10,27) $B = 3565,1$
(3680)

Sublimationswärme: $L = 16,30$ (16,81) kcal/Mol

Konstanten der flüssigen Phase: $A = 7,5407$ (7,615) $B = 2432,8$
(2470)

Verdampfungswärme: $L_{\text{verd.}} = 11,13$ (11,3) kcal/Mol

Schmelzwärme: $L_{\text{subl.}} - L_{\text{verd.}} = 5,17$ kcal/Mol (5,51)

Der Tripelpunkt ergibt sich aus dem Diagramm zu

$t = 181^{\circ}\text{C}$ $p = 152$ Torr ($\text{FP}_{\text{Lit.}} = 173-174^{\circ}\text{C}$)

Di-cyclopentadienyl-kobalt

=====

Messung I

t°C 1/T.10⁷ p Torr

126,5	25019	13,5
137,4	24355	22,2
148,2	23730	37,3
164,6	22842	78,1
168,0	22665	87,9
171,1	22507	102,1
174,4	22342	115,4
181,0	22016	149,0
185,5	21800	171,4
191,9	21547	199,4
197,0	21268	234,1
204,9	20916	288,7

Messung II

t°C 1/T.10⁷ p Torr

118,4	25535	8,9
150,1	23625	42,0
179,4	22095	143,2
199,0	21177	258,7
210,6	20670	352,2
222,1	20190	448,1
232,0	19795	568,1
240,1	19483	678,0

Konstanten der festen Phase: A = 9,9246 B = 3521,2

Sublimationswärme: L_{subl.} = 16,11 kcal/Mol

Konstanten der flüssigen Phase: A = 7,9582 B = 2627,1

Verdampfungswärme: L_{verd.} = 12,01 kcal/Mol

Schmelzwärme: L_{subl.} - L_{verd.} = 4,10 kcal/Mol

Der Tripelpunkt ergibt sich aus dem Diagramm zu:

t = 182°C p = 150 Torr (FP_{Literatur} = 173-174°C)

Di-cyclopentadienyl-nickel
=====

Messung I

t°C 1/T.10⁷ p Torr

133,2	24607	19,8
141,0	24143	29,3
147,3	23771	39,7
152,1	23513	49,0
156,7	23261	63,0
161,2	23020	74,8
164,7	22836	83,1
168,5	22640	101,9
172,2	22452	113,7

Messung II

t°C 1/T.10⁷ p Torr

85,5	27880	2,4
97,8	26954	4,1
131,6	24703	18,8
145,6	23878	36,0
161,3	23015	71,5
164,1	22867	80,8
172,2	22451	110,5

Die Substanz zersetzt sich in der Nähe des Tripelpunktes.
Deshalb konnte nur die Dampfdruckkurve der festen Phase
aufgenommen werden.

Konstanten der festen Phase: A = 9,8663 B = 3479,7

Sublimationswärme: L_{subl.} = 15,91 kcal/Mol

Di-cyclopentadienyl-ruthenium

=====

Messung I

t°C 1/T.10⁷ p Torr

168,7	22630	28,2
175,6	22282	38,2
180,9	22021	49,1
189,1	21631	70,0
193,2	21441	82,5
196,4	21295	95,6
199,6	21150	105,8
204,5	20944	128,3
208,0	20781	137,2

Messung II

t°C 1/T.10⁷ p Torr

153,5	23426	14,0
184,5	21849	57,2
200,8	21098	110,2
215,0	20483	169,0
222,7	20165	208,7
239,4	19509	316,2

Konstanten der festen Phase: A = 10,1869 B = 3860,8

Sublimationswärme: L_{subl.} = 17,66 kcal/Mol

Konstanten der flüssigen Phase: A = 8,0073 B = 2821,2

Verdampfungswärme: L_{verd.} = 12,90 kcal/Mol

Schmelzwärme: L_{subl.} - L_{verd.} = 4,76 kcal/Mol

Der Tripelpunkt ergibt sich aus dem Diagramm zu:

t = 205°C p = 126 Torr (FP_{Literatur} = 199°C)

Di-cyclopentadienyl-osmium

Messung I

t°C 1/T.10⁷ p Torr

158,5	23164	8,5
179,2	22105	21,0
185,6	21796	27,4
193,9	21409	39,3
198,4	21205	46,6
202,9	21004	56,4
208,3	20768	71,5

Messung II

t°C 1/T.10⁷ p Torr

148,5	23713	4,7
160,4	23063	8,8
186,1	21772	28,2
201,2	21080	53,4
212,5	20589	82,7
277,1	19988	140,6
235,6	29655	191,2
238,5	19542	204,7
249,3	19139	257,3
250,7	19087	265,2
255,5	18916	286,7

Konstanten der festen Phase: A = 10,0186 B = 3955,8

Sublimationswärme: L_{subl.} = 18,00 kcal/Mol

Konstanten der flüssigen Phase: A = 7,0015 B = 2404,3

Verdampfungswärme: L_{verd.} = 10,99 kcal/Mol

Schmelzwärme: L_{subl.} - L_{verd.} = 7,01 kcal/Mol

Der Tripelpunkt ergibt sich aus dem Diagramm zu:

$$t = 236^{\circ}\text{C} \quad p = 189 \text{ Torr} \quad (\text{FP}_{\text{Literatur}} = 230^{\circ}\text{C})$$

Di-cyclopentadienyl-beryllium
=====

Messung

t°C 1/T.10⁷ p Torr

133,1	24614	44,7
140,7	24160	58,5
147,5	23760	75,1
155,3	23337	97,4
164,6	22841	133,1
172,7	22426	171,9
179,8	22075	213,8
186,9	21735	261,9
192,3	21482	304,5

Von dieser Substanz wurde die Dampfdruckkurve der Schmelze aufgenommen.

Konstanten der flüssigen Phase: A = 8,2242 B = 2671,9

Verdampfungswärme: L_{verd.} = 12,22 kcal/Mol

Di - 1,1'-dimethylcyclopentadienyl-beryllium
=====

<u>Messung</u>		
t°C	1/T.10 ⁷	p Torr
71,4	29019	11,6
86,7	27786	17,9
117,4	25602	39,8
137,7	24337	67,8

Die Substanz liegt bei 70°C schon im geschmolzenen Zustand vor.
Die aus der erhaltenen Dampfdruckkurve errechneten Konstanten
gelten also nur für die flüssige Form.

Konstanten der flüssigen Phase: A = 5,9128 B = 1677,1

Verdampfungswärme: L_{verd.} = 7,67 kcal/Mol

Di-cyclopentadienyl-zinn
=====

Messung

$t^{\circ}\text{C}$ $1/T \cdot 10^7$ p Torr

121,9	25310	6,7
137,4	24355	10,4
153,0	23463	16,2
161,0	23031	19,6
170,2	22552	24,3
176,9	22217	33,8
184,7	21839	43,5
203,0	21000	75,9

Da unterhalb des Schmelzpunktes der Substanz von 105°C die auftretenden Drucke zu gering sind, kann nur die Kurve der flüssigen Phase aufgenommen werden. Die drei letzten Meßwerte, welche aus der Geraden sehr stark herausfallen, zeigen eine Zersetzung der Substanz ab etwa 172°C an.

Konstanten der flüssigen Phase: $A = 6,0367$ $B = 2059,7$

Verdampfungswärme: $L_{\text{verd.}} = 9,42 \text{ kcal/Mol}$

Di-cyclopentadienyl-blei
=====

Messung

t°C	1/T.10 ⁷	p Torr
148,9	23690	9,8
161,0	23031	12,3
168,5	22640	15,8
173,4	22391	17,8
179,5	22080	20,2

Die bei 139°C sinternde Substanz zeigt keinen Schmelzpunkt.

Konstanten der festen Phase: A = 5,6354 B = 1960,0

Sublimationswärme: L_{subl.} = 8,96 kcal/Mol

Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl
=====

Messung I

t°C 1/T.10⁷ p Torr

Messung II

t°C 1/T.10⁷ p Torr

120,3	25413	29,9	115,1	25753	24,7
131,3	24722	44,9	121,3	25358	30,5
137,8	24331	56,8	131,9	24685	49,8
144,3	23952	72,1	139,4	24237	61,0
152,7	23480	96,2	152,4	23498	95,1
162,6	22946	134,7	160,2	23073	122,2
173,3	22447	182,9	170,9	22518	171,8
181,3	22003	236,3	176,1	22256	199,5
189,6	21608	298,4	186,1	21772	270,0
			189,2	21626	294,7
			194,4	21386	346,2

Die Substanz schmilzt bei etwa 77°C. Da unterhalb dieses Punktes nur geringe Dampfdrucke auftreten, wurde nur die Kurve der flüssigen Phase aufgenommen.

Konstanten der flüssigen Phase: A = 8,1299 B = 2622,4

Verdampfungswärme: L_{verd.} = 11,99 kcal/Mol

Cyclopentadienyl-chrom-dicarbonyl-nitrosyl
=====

Messung I

t°C 1/T.10⁷ p Torr

Messung II

t°C 1/T.10⁷ p Torr

117,0	25628	16,4	100,2	27405	5,8
121,2	25355	19,6	105,4	26413	10,3
125,4	25088	23,0	122,8	25251	21,3
131,4	24716	29,0	136,6	24402	34,4
136,9	24385	35,2	144,5	23941	46,4
140,5	24172	38,1	151,1	23569	58,5
145,4	23889	47,4			
150,7	23590	57,0			

Da die Verbindung schon bei 67-68°C schmilzt und die hierbei auftretenden Dampfdrucke zu gering sind, konnte nur die Kurve der flüssigen Phase gemessen werden.

Konstanten der flüssigen Phase: A = 7,9232 B 2616,6

Verdampfungswärme: L_{verd.} = 11,97 kcal/Mol

Cyclopentadienyl-vanadin-butadien-dicarbonyl
=====

<u>Messung</u>		
<u>t°C</u>	<u>1/T.10⁷</u>	<u>p Torr</u>
62,6	29785	7,7
77,5	28523	10,6
85,1	27917	20,2

Da schon bei etwa 90°C thermische Zersetzung der Substanz eintritt, kann der Dampfdruck der Schmelze nicht aufgenommen werden.

Konstanten der festen Phase: A = 8,1315 B = 2430,8

Sublimationswärme: L_{subl.} = 11,12 kcal/Mol

Cyclopentadienyl-vanadin-2,3-dimethylbutadien-dicarbonyl
=====

<u>Messung</u>		
$t^{\circ}\text{C}$	$1/T \cdot 10^7$	p Torr
67,6	29347	2,7
78,2	28465	4,3
85,8	27864	5,7
89,3	27537	6,7

Auch bei dieser Substanz tritt vor dem Schmelzvorgang Zersetzung ein. Die angegebenen Konstanten gelten nur für die feste Phase.

Konstanten der festen Phase: $A = 7,0266$ $B = 2249,4$

Sublimationswärme: $L_{\text{subl.}} = 10,29 \text{ kcal/Mol}$

Cyclopentadienyl-thallium

=====

Messung

t°C 1/T.10⁷ p Torr

83,9	28004	1,2
105,4	26413	2,6
114,9	25864	3,7
136,2	24426	7,5
140,5	24172	8,9
149,6	23652	11,1
165,2	22810	17,5
179,6	22085	29,7

Die Dampfdrucke der Substanz können nur bei Temperaturen bis zu 180°C exakt verfolgt werden, da sich oberhalb dieses Bereichs deutlich Zersetzungerscheinungen zeigen. Die Verbindung liegt hierbei noch kristallin vor, so daß die angegebenen Konstanten nur für den festen Zustand gelten.

Konstanten der festen Phase: A = 6,3317 B = 2230,4

Sublimationswärme: L_{subl.} = 10,19 kcal/Mol

Methyl-cyclopentadienyl-thallium
=====

Messung

$t^{\circ}\text{C}$	$1/T \cdot 10^7$	p Torr
73,1	28975	1,9
85,5	27880	2,5
90,9	27465	3,1
97,8	26954	4,3
108,2	26220	6,0
116,8	25641	9,0
123,4	25215	10,3
136,5	24409	14,7

Konstanten der festen Phase: $A = 7,1029$ $B = 2407,8$

Sublimationswärme: $L_{\text{subl.}} = 11,01 \text{ kcal/Mol}$

Konstanten der flüssigen Phase: $A = 5,4362$ $B = 1752,4$

Verdampfungswärme: $L_{\text{verd.}} = 8,01 \text{ kcal/Mol}$

Schmelzwärme: $L_{\text{subl.}} - L_{\text{verd.}} = 3,0 \text{ kcal/Mol}$

Der Tripelpunkt der Substanz ergibt sich aus dem Diagramm
zu: $t = 124,8^{\circ}\text{C}$ $p = 12,1 \text{ Torr}$

Tri-cyclopentadienyl-uran

<u>Messung</u>		
$t^{\circ}\text{C}$	$1/T \cdot 10^7$	p Torr
93,4	27272	6,9
100,7	26750	7,6
109,3	26151	8,3
112,0	25964	8,6

Innerhalb des gemessenen Temperaturbereiches liegt die Verbindung im festen Zustand vor. Oberhalb desselben lässt sich infolge eintretender Zersetzung keine exakte Angabe mehr über den Dampfdruck machen. Die angegebenen Konstanten haben also nur für den festen Zustand Geltung.

Konstanten für die feste Phase: $A = 2,8246$ $B = 7277,2$

Sublimationswärme: $L_{\text{subl.}} = 3,33 \text{ kcal/Mol}$

Di-benzol-chrom
=====

<u>Messung I</u>			<u>Messung II</u>		
t°C	1/T.10 ⁷	p Torr	t°C	1/T.10 ⁷	p Torr
178,2	22152	10,3	172,3	22447	7,1
188,8	21643	14,3	187,8	21691	13,5
192,8	21412	17,2	199,2	21169	21,5
199,8	21142	21,8	211,3	20640	34,2
203,5	20976	25,3	226,6	20007	60,8
208,4	20764	30,8	239,5	19505	95,5
211,4	20635	34,7	251,8	19048	148,6
			258,2	18819	189,0

Die Dampfdruckkurve der bei 285°C schmelzenden Substanz wurde bis zu einer Temperatur von 258°C gemessen. Hierbei zeigt sich, daß in diesem Bereich noch keinerlei Zersetzung zu bemerken ist.

Konstanten der festen Phase: A = 9,5224 B = 3867,9

Sublimationswärme: L_{subl.} = 17,69 kcal/Mol

Cyclopentadienyl-benzol-chrom

=====

Messung I

t°C 1/T.10⁷ p Torr

Messung II

t°C 1/T.10⁷ p Torr

132,2	24667	2,8	137,4	24355	3,7
151,9	23524	7,5	161,4	23010	11,2
164,2	22861	13,8	181,6	21989	28,2
176,4	22242	22,6	197,4	21250	53,4
187,1	21725	35,4	209,0	20733	86,0
199,2	21168	57,9	220,3	20263	131,7
212,3	20597	98,0			

Diese Substanz schmilzt bei 227-229°C unter gleichzeitiger Zersetzung. Deshalb konnten nur die Dampfdrucke der festen Phase aufgenommen werden.

Konstanten der festen Phase: A = 9,776 B = 3787,5

Sublimationswärme: L_{subl.} = 17,32 kcal/Mol

Di-mesitylen-chrom

=====

Messung

t°C $1/T \cdot 10^7$ p Torr

154,2	23397	3,9
175,3	22297	9,0
181,6	21989	11,1
192,8	21459	16,8
199,2	21168	20,4
210,1	20691	28,9
227,1	19988	49,6

Erst ab etwa 150°C erhält man bei dieser Substanz genügend hohe Dampfdrücke. Hierbei liegt sie jedoch schon im geschmolzenen Zustand vor, so daß nur die Konstanten der flüssigen Phase sowie $L_{\text{verd.}}$ gemessen wurden.

Konstanten der flüssigen Phase: A = 8,3986 B = 3199,4

Verdampfungswärme: $L_{\text{verd.}}$ = 14,63 kcal/Mol

Di-pseudocumol-chrom

=====

Messung

$t^{\circ}\text{C}$ $1/T \cdot 10^7$ p Torr

109,0	26103	3,6
135,4	24491	6,0
159,0	23126	9,3
180,4	22039	15,1

Erst ab etwa 100°C erhält man bei dieser Substanz genügend hohe Dampfdrucke. Hierbei liegt die Verbindung jedoch schon als Schmelze vor, sodaß die angegebenen Konstanten nur für die flüssige Phase Geltung besitzen.

Konstanten für die flüssige Phase: $A = 4,2505$ $B = 1417,0$

Verdampfungswärme: $L_{\text{verd.}} = 6,48 \text{ kcal/Mol}$

Benzol-chrom-tricarbonyl

=====

Messung I

t°C 1/T.10⁷ p Torr

Messung II

t°C 1/T.10⁷ p Torr

133,1	24612	3,5	131,6	24703	3,3
148,3	23725	6,6	141,0	24143	5,0
153,0	23463	8,0	152,1	23513	7,5
159,2	23126	10,1	154,2	23397	8,4
164,1	22867	12,0	155,9	23304	9,0
177,8	22173	19,0	162,2	22967	11,3
			166,0	22770	12,7
			168,7	22630	13,7
			172,4	22441	15,0
			174,0	22362	16,7
			179,5	22080	18,7

Konstanten der festen Phase: A = 8,0514 B = 3049,9

Sublimationswärme: L_{subl.} = 13,94 kcal/Mol

Konstanten der flüssigen Phase: A = 6,4167 B = 2334,8

Verdampfungswärme: L_{verd.} = 10,68 kcal/Mol

Schmelzwärme: L_{subl.} - L_{verd.} = 3,26 kcal/Mol

Der Tripelpunkt ergibt sich aus dem Diagramm zu:

t = 164°C p = 11,8 Torr (FP_{Literatur} = 162-163°C)

Di-benzol-vanadin
=====

Messung

$t^{\circ}\text{C}$ $1/T \cdot 10^7$ p Torr

84,6	27951	1,6
103,0	26585	2,9
117,2	25612	4,4
122,0	25308	5,2

Von dieser Substanz, welche bei 277°C schmilzt, wurden nur die Dampfdrucke der festen Phase aufgenommen.

Konstanten der festen Phase: $A = 5,6124$ $B = 1938,5$

Sublimationswärme: $I_{\text{Subl.}} = 8,86$ kcal/Mol

Eichmessung mit Hg
=====

Messung I

Messung II

t°C	Skalenteile	t°C	Skalenteile
66,9	3,09	22,5	2,82
77,5	3,15	26,0	2,89
84,6	3,20	34,0	2,90
89,8	3,27	39,0	2,95
99,7	3,38	47,0	2,98
110,0	3,52	59,0	3,05
103,8	3,40	68,2	3,09
94,4	3,25	76,1	3,14
		82,4	3,17
		92,2	3,28
		96,4	3,35
		99,6	3,36
		109,6	3,52

Nach graphisch erfolgter Korrektur der erhaltenen Messer-
gebnisse lässt sich unter Verwendung der genau bekannten
Dampfdruckgleichung von Quecksilber

$$(\log p_{\text{Torr}} = 9,957094 - \frac{3283,92}{T} - 0,665240 \log T) \quad (74)$$

eine Eichkurve aufstellen.

Dabei erhält man beim logarithmischen Auftragen von p Torr gegen Skalenteile im Bereich geringer Dampfdrucke ab $p=10^{-2}$ Torr einen linearen Verlauf. Die der Geraden zu entnehmenden Wertepaare entsprechen folgender Tabelle:

p Torr	Skalenteile
$1 \cdot 10^{-5}$	2,56
$1 \cdot 10^{-4}$	2,7
$1 \cdot 10^{-3}$	2,835
$1 \cdot 10^{-2}$	2,97

Di-benzol-molybdän
=====

Messung

t°C	1/T.10 ⁷	Skalenteile	p Torr
48,4	31105	2,74	0,0002
76,9	28567	2,91	0,0035
88,9	27623	2,98	0,011

Da sich die Substanz im HV schon bei 100°C zu zersetzen beginnt, lassen sich nur die Dampfdrucke der kristallinen Verbindung aufnehmen. Die Einstellung des dynamischen Gleichgewichts zwischen dampfförmiger kondensierter Phase dauerte infolge der geringen Tension der Verbindung bei den verwendeten Temperaturen und den gegebenen Dimensionen der Apparatur etwa eine Stunde.

Konstanten der festen Phase: A = 11,6840 B = 4946,2

Sublimationswärme: L_{subl.} = 22,62 kcal/Mol

Di-benzol-wolfram

=====

Messung

$t^{\circ}\text{C}$	$1/T \cdot 10^7$	Skalenteile	p Torr
47,8	31154	2,61	$2,4 \cdot 10^{-5}$
53,6	30608	2,65	$4,3 \cdot 10^{-5}$
54,9	30479	2,66	$5,4 \cdot 10^{-5}$

Ebenso wie beim Dibenzolmolybdän ist die Substanz im HV thermisch sehr instabil. Es konnte nur die Dampfdruckkurve der festen Phase ermittelt werden. Zur Einstellung des Gleichgewichts zwischen kristallinem und dampfförmigem Zustand mußte wie bei $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ etwa eine Stunde gewartet werden.

Konstanten der festen Phase: $A = 12,783$ $B = 5603,3$

Sublimationswärme: $L_{\text{subl.}} = 25,63 \text{ kcal/Mol}$

D. Zusammenfassung

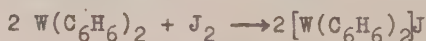
Es konnte im grünen Di-benzol-wolfram(O), $W(C_6H_6)_2$, das bisher noch fehlende Schlußglied in der homologen Reihe π -gebundener Sechsring-aromaten-metall-komplexe der 6.Nebengruppe gesichert dargestellt und erstmals eingehend untersucht werden. Seine Synthese gelang in geringer Ausbeute durch Umsetzung des Systems $WCl_6/AlCl_3/Al/C_6H_6$ im Bombenrohr nach

$$3 WCl_6 + 5 Al + 6 C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} 3 [W^I(C_6H_6)_2] AlCl_4 + 2 AlCl_3$$

und Disproportionierung des erhaltenen Produktes mit starkem Alkali bei tiefen Temperaturen entsprechend der Gleichung:



Die benzollösliche Substanz erweist sich als diamagnetischer, dipolloser Durchdringungskomplex mit Doppelkegelstruktur. Sie verhält sich darin völlig analog zu $Mo(C_6H_6)_2$ und $Cr(C_6H_6)_2$ und läßt sich, ähnlich wie diese, nach



mit Jod zu orangegelbem, paramagnetischem $[W(C_6H_6)_2]^+$ -Kation umsetzen. Chemische und physikalische Untersuchungen, zum Vergleich auch an den analogen Verbindungen von Chrom und Molybdän sowie $V(C_6H_6)_2$ durchgeführt, ergaben eine besonders nahe Verwandtschaft der Sechsring-aromaten-metall-komplexe von Mo und W.

Zahlreiche Versuche zur Auflagerung von Benzolderivaten mit funktionellen Gruppen am Ring scheiterten. Die durchgeführten Experimente bewiesen eine auffallende Tendenz zur Abspaltung der Substituenten während der Komplexbildung. So entstand bei der Umsetzung des Systems

$\text{MoHal}_5/\text{AlHal}_3/\text{Al}$ mit Dimethylanilin als Aromat unter Kondensation zweier Sechsringe, Desaminierung und Teilhydrierung Bis-cyclohexenylbenzol-molybdän(0) $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_9)_2$. Die Substanz stellt ein grünes, im HV bei 160° destillierbares Öl dar. Ähnlich der Desaminierung des Dimethylanilins reagierten Chlor- und Brombenzol unter Halogenwasserstoffabspaltung zum Di-benzol-molybdän(0). In diesem Zusammenhang unter milderer Bedingungen durchgeführte Versuche führten zu keiner Auflagerung der Ringe. Auch mit Fluorbenzol trat eine solche nicht mehr ein.

Neben den Dampfdrücken der Reihe $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ sowie einer größeren Anzahl weiterer Metall-aromaten-komplexe wurden die Tensionen der Metall-di-cyclopentadienyle $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ untersucht. Die August'schen Formeln wurden dafür aufgestellt und, soweit möglich, die Sublimations-, Verdampfungs- und Schmelzwärmen sowie die Tripelpunkte festgelegt.

Bei den mit Ausnahme von $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ völlig einheitlich gebauten, nach C_{2n}^5 kristallisierenden Verbindungen, welche sich im wesentlichen nur in dem magnetischen Verhalten und den Massen der Zentralatome unterscheiden, ergab der Vergleich der Dampfdruckniveaus der festen Phasen untereinander einen parallelen Verlauf der Kurven. Demzufolge stimmen die Sublimationswärmen dieser Verbindungen überein. Die Höhe der einzelnen Niveaus wird im wesentlichen von der Masse der Zentralatome bestimmt. Ausnahmen dazu bilden Ferrocen, welches dieselben Dampfdrucke wie $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ besitzt sowie das erheblich aus dem Rahmen fallende $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, dessen Niveau erst nach $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ im Bereich geringerer Tensionen folgt.

Literaturverzeichnis

- 1) G.Wilkinson, J.Amer.Chem.Soc. 74, 6148 (1952)
- 2) E.O.Fischer und R.Jira, Z.Naturforsch. 8b, 217 (1953)
- 3) E.O.Fischer und R.Jira, ibid. 8b, 327 (1953)
- 4) E.O.Fischer und W.Hafner, ibid. 8b, 444 (1953)
- 5) G.Wilkinson and F.A.Cotton, Chem.and Ind. 307 (1954)
- 6) F.A.Cotton and G.Wilkinson, Z.Naturforsch. 9b, 417 (1954)
- 7) E.O.Fischer und W.Hafner, Z.Naturforsch. 9b, 503 (1954)
- 8) G.Wilkinson, Naturwiss. 42, 96 (1955)
- 9) T.J.Kealy und P.L.Pauson, Nature (London) 168, 1039 (1951)
- 10) S.A.Miller, I.A.Tebboth und J.F.Tremaine, J.chem.Soc.
632, (1952)
- 11) E.Ruch und E.O.Fischer, Z.Naturforsch. 7b, 676 (1952)
- 12) E.Ruch, Rec.trav.chim.Pays-Bas 75, 638 (1956)
- 13) E.Ruch, Tagg.Ber.Chem.Ges.DDR,Akademie-Verlag Berlin (1956)
- 14) E.Ruch, Sitzungsber.bayr.Akad.Wiss.(1954),Sonderdr.Nr.20
- 15) E.Ruch, Z.Phys.Chem., neue Folge 6, 356 (1956)
- 16) N.V.Sidgwick, J.Amer.Chem.Soc. 53, 1367, (1931)
- 17) I.D.Dunitz and L.E.Orgel, Nature 171, 121 (1953)
- 18) W.Moffit, J.Am.Chem.Soc. 76, 3386 (1954)
- 19) D.P.Craig, A.Macoll, R.S.Nyholm, L.R.Sutton and L.E.Orgel,
J.Chem.Soc. 332 (1954)
- 20) F.A.Cotton and G.Wilkinson, Z.Naturforsch. 9b, 453 (1954)
- 21) J.D.Dunitz and L.E.Orgel, J.Chem.Phys. 23, 954 (1955)

$\text{MoHal}_5/\text{AlHal}_3/\text{Al}$ mit Dimethylanilin als Aromat unter Kondensation zweier Sechsringe, Desaminierung und Teilhydrierung Bis-cyclohexenylbenzol-molybdän(0) $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_9)_2$. Die Substanz stellt ein grünes, im HV bei 160° destillierbares Öl dar. Ähnlich der Desaminierung des Dimethylanilins reagierten Chlor- und Brombenzol unter Halogenwasserstoffabspaltung zum Di-benzol-molybdän(0). In diesem Zusammenhang unter milderen Bedingungen durchgeführte Versuche führten zu keiner Auflagerung der Ringe. Auch mit Fluorbenzol trat eine solche nicht mehr ein.

Neben den Dampfdrucken der Reihe $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ sowie einer größeren Anzahl weiterer Metall-aromaten-komplexe wurden die Tensionen der Metall-di-cyclopentadienyle $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ untersucht. Die August'schen Formeln wurden dafür aufgestellt und, soweit möglich, die Sublimations-, Verdampfungs- und Schmelzwärmen sowie die Tripelpunkte festgelegt.

Bei den mit Ausnahme von $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ völlig einheitlich gebauten, nach C_{2h}^5 kristallisierenden Verbindungen, welche sich im wesentlichen nur in dem magnetischen Verhalten und den Massen der Zentralatome unterscheiden, ergab der Vergleich der Dampfdruckniveaus der festen Phasen untereinander einen parallelen Verlauf der Kurven. Demzufolge stimmen die Sublimationswärmen dieser Verbindungen überein. Die Höhe der einzelnen Niveaus wird im wesentlichen von der Masse der Zentralatome bestimmt. Ausnahmen dazu bilden Ferrocen, welches dieselben Dampfdrucke wie $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ besitzt sowie das erheblich aus dem Rahmen fallende $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, dessen Niveau erst nach $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ im Bereich geringerer Tensionen folgt.

Literaturverzeichnis

- 1) G.Wilkinson, J.Amer.Chem.Soc. 74, 6148 (1952)
- 2) E.O.Fischer und R.Jira, Z.Naturforsch. 8b, 217 (1953)
- 3) E.O.Fischer und R.Jira, ibid. 8b, 327 (1953)
- 4) E.O.Fischer und W.Hafner, ibid. 8b, 444 (1953)
- 5) G.Wilkinson and F.A.Cotton, Chem.and Ind. 307 (1954)
- 6) F.A.Cotton and G.Wilkinson, Z.Naturforsch. 9b, 417 (1954)
- 7) E.O.Fischer und W.Hafner, Z.Naturforsch. 9b, 503 (1954)
- 8) G.Wilkinson, Naturwiss. 42, 96 (1955)
- 9) T.J.Kealy und P.L.Pauson, Nature (London) 168, 1039 (1951)
- 10) S.A.Miller, I.A.Tebboth und J.F.Tremaine, J.chem.Soc.
632, (1952)
- 11) E.Ruch und E.O.Fischer, Z.Naturforsch. 7b, 676 (1952)
- 12) E.Ruch, Rec.trav.chim.Pays-Bas 75, 638 (1956)
- 13) E.Ruch, Tagg.Ber.Chem.Ges.DDR,Akademieverlag Berlin (1956)
- 14) E.Ruch, Sitzungsber.bayr.Akad.Wiss.(1954),Sonderdr.Nr.20
- 15) E.Ruch, Z.Phys.Chem., neue Folge 6, 356 (1956)
- 16) N.V.Sidgwick, J.Amer.Chem.Soc. 53, 1367, (1931)
- 17) I.D.Dunitz and L.E.Orgel, Nature 171, 121 (1953)
- 18) W.Moffit, J.Am.Chem.Soc. 76, 3386 (1954)
- 19) D.P.Craig, A.Macoll, R.S.Nyholm, L.R.Sutton and L.E.Orgel,
J.Chem.Soc. 332 (1954)
- 20) F.A.Cotton and G.Wilkinson, Z.Naturforsch. 9b, 453 (1954)
- 21) J.D.Dunitz and L.E.Orgel, J.Chem.Phys. 23, 954 (1955)

- 22) E.O.Fischer und W.Hafner, Z.Naturforsch. 10b, 665 (1955)
Z.anorg.allg.Chem.286,146 (1956)
- 23) E.O.Fischer und H.O.Stahl, Chem.Ber.89, 1805 (1956)
- 24) E.O.Fischer und H.P.Kögler, Chem.Ber.90, 250 (1957)
- 25) H.P.Fritz und E.O.Fischer, Z.Naturforsch. 12b, 67 (1957)
- 26) K.Pleßke, Dissertat. Univ.München (1960)
- 27) R.B.Woodward, M.Rosenblum and M.C.Whiting, J.Amer.Chem.Soc.
74, 3458 (1952)
- 28) F.S.Arimoto and A.C.Haven, J.Amer.Chem.Soc. 77, 6295 (1955)
- 29) A.N.Nessmejanow und N.A.Wolkenau, Dokl.Akad.Nauk.SSSR
107 (1956)
- 30) M.Vogel, M.Rausch and H.Rosenberg, J.Org.Chem. 22,
1016 (1957)
- 31) E.O.Fischer und A.Wirzmüller, Chem.Ber. 90, 1725 (1957)
- 32) E.O.Fischer und R.Böttcher, Chem.Ber. 89, 2397 (1956)
- 33) E.O.Fischer und R.Böttcher, Z.anorg.allg.Chem. 291,
305 (1957)
- 34) R.Böttcher, Dissertat. Techn. Hochschule München (1957)
- 35) W.Zapf, Dissertat. Techn. Hochschule München (1958)
- 36) H.O.Stahl, Dissertat. Techn. Hochschule München (1957)
- 37) H.Puchala, Dissertat. Techn. Hochschule München (1956)
- 38) J.Seeholzer, Dissertat. Techn. Hochschule München (1960)
- 39) H.P.Kögler, Dissertat. Techn. Hochschule (1958)
- 40) E.Weiss und E.O.Fischer, Z.anorg.allg.Chem. 286,142 (1956)
- 41) F.Jellinek, Nature 187, 871 (1960)

- 42) G.L.Hardgrove and D.H.Temple, Act.Cryst. 12, 28 (1958)
- 43) G.L.Hardgrove and D.H.Temple, Chem.Ber. 92, 2302 (1959)
- 44) H.P.Fritz, W.Lüttke, H.Stammreich und R.Forneris, in
Vorbereitung
- 45) R.D.Feltham, P.Sogo and M.Calvin, J.Chem.Phys. 26, 1354 (1957)
- 46) D.Seus, Dissertat. Techn. Hochschule München (1956)
- 47) E.O.Fischer und D.Seus, Chem.Ber. 89, 1809 (1956)
- 48) H.H.Zeiss and W.Herwig, J.Amer.Chem.Soc. 78, 5959 (1956)
- 49) F.Sheppard, J.Inst.Petr. 37, 95 (1951)
- 50) L.W.Marrison, J.Chem.Soc. 1614 (1951)
- 51) H.Girand, Bull.soc.chim. 1 (3.Serie), 691 (1889)
- 52) H.Essler, Dissertat. Techn. Hochschule (1960)
- 53) H.G.Grimm und H.Wolff, Z.angew.Chem. 48, 133, (1935)
- 54) P.P.Eiland and R.Pepinsky, J.Amer.Chem.Soc. 74, 4971 (1952)
- 55) J.D.Dunitz, L.E.Orgel and A.Rich, Act.Cryst. 2, 373 (1956)
- 56) W.Pfab und E.O.Fischer, Z.anorg.allg.Chemie 274, 316 (1953)
- 57) E.Weiss und E.O.Fischer, Z.anorg.allg.Chemie 278, 219 (1955)
- 58) E.Weiss und E.O.Fischer, Z.anorg.allg.Chemie 284, 69 (1956)
- 59) E.Weiss und E.O.Fischer, Z.Naturforsch. 10b, 58 (1955)
- 60) E.O.Fischer, Z.Naturforsch. 9b, 619 (1954)
- 61) S.Klosky, L.W.L.Woo und R.J.Flanigan, J.Amer.Chem.Soc.
49, 1281 (1927)
- 62) BASF Oppau und Ludwigshafen, unveröffentlicht
- 63) L.Kaplan, W.L.Kester und J.J.Katz, J.Amer.Chem.Soc.
74 5531 (1952)

- 64) W.Hieber und E.Romberg, Z.anorg.allg.Chem. 221,333 (1935)
- 65) L.P.Liechtl und B.Kempe, Lieb. Ann. 169, 346 (1873)
- 66) H.E.Roscoe, Lieb. Ann. 162, 351 (1872)
- 67) H.E.Roscoe, Lieb. Ann. 162, 362 (1872)
- 68) C.W.Blomstrand, J.pr.Chem. 82, 436 (1861)
- 69) F.E.C.Scheffer und I.P.Treub, Z.Phys.Chem. 81 (1913)
- 70) Houben-Weyl, Methoden der organ.Chemie, 4.Auflage, III/1,
277
- 71) A.Smith und A.W.C.Menzies, J.Amer.Chem.Soc. 32,1448 (1910)
- 72) Vgl.J.Walker, Z.Phys.Chem. 2, 602 (1888) und R.Gahl,
Z.Phys.Chem. 33, 178 (1900)
- 73) A.Smith und A.W.C.Menzies, J.Amer.Chem.Soc. 32,1412 (1910)
- 74) A.W.C.Menzies, Z.phys.Chem. 130, 90 (1927)

L e b e n s l a u f

Ich, Friedrich Scherer, wurde am 12. November 1930 in Amberg als Sohn des Drogeriebesitzers Hermann Scherer und seiner Ehefrau Johanna Scherer, geb. Jung, geboren. In meinem Heimatort besuchte ich in den Jahren 1936-40 die Volksschule und wechselte nach dieser Zeit in die dortige Oberrealschule über. Hier legte ich im Sommer 1950 die Reifeprüfung ab und begann im September dieses Jahres eine einjährige Drogistenlehre in Bayreuth. Oktober 1951 trat ich für zwei Jahre eine Praktikantenzeit in der Kronenapotheke zu Sulzbach-Rosenberg an, welche ich am 12. September 1953 mit der pharmazeutischen Vorprüfung in Regensburg beendete. Während des Wintersemesters 1953/54 begann ich mein Studium der Chemie an der Universität München. In den nach dem Diplomchemiker-Vorexamen im Dezember 1955 und der Diplomchemiker-Hauptprüfung im Dezember 1957 folgenden drei Jahren widmete ich mich im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr.E.O.Fischer der Anfertigung dieser Doktorarbeit.

